Eine neue Bestimmung des Atomgewichtes des Selens.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen

philosophischen Fakultät der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt

und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht

von

Josef Jannek.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Montag, den 11. August 1913, vormittag 9½ Uhr
in der Aula Leopoldina der Universität

Vortrag:

„Die Stellung der radioaktiven Elemente im periodischen System"

und

Promotion.

Breslau 1913

Druck von Grass, Barth & Comp (W. Friedrich) in Breslau.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Referent: Professor Dr. Biltz.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1913.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken meines Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543108_0047

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Breslau in der Zeit von Sommer-Semester 1912 bis Sommer-Semester 1913 ausgeführt, auf Anregung und unter Leitung des

Herrn Professor Dr. Julius Meyer.

Für die stete Förderung meines Studiums spreche ich meinem hochverehrten Lehrer meinen aufrichtigsten Dank aus.

Inhaltsübersicht.

Nach einer kritischen Besprechung der bisher gemachten Atomgewichtsbestimmungen des Selens wird eine neue Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes durch genaue Feststellung des Verhältnisses $Se : Se O_2$ geliefert. Nachdem zur näheren Erforschung dieses Systems Dampfdruckmessungen von $H_2 Se O_3$, $Se O_2$ und Se ausgeführt worden sind, wurde die schon von anderen angewendete Methode der Salpetersäureoxydation ausgearbeitet und auch die der Reduktion; schließlich aber wurde dieser Weg verlassen und die endgültige Atomgewichtsbestimmung durch trockene Oxydation des Selens zu Selendioxyd mit Stickstofftetroxyd ausgeführt und teilweise zur Kontrolle auch die Reduktion des so gebildeten Selendioxyds zu Selen mit Hilfe von Hydrazinhydrat bewerkstelligt. Es ergab sich für das Atomgewicht des Selens als Mittel aus 10 Bestimmungen die Zahl 79,141.

(In der internationalen Atomgewichtstabelle hat Selen die Zahl 79,2.)

Kritisch-Historisches.

Die erste Bestimmung des Atomgewichtes des Selens rührt von seinem Entdecker J. J. Berzelius[1]) her, der eine Hauptaufgabe seines Lebens in der genauen Bestimmung der Verhältnisse sah, nach denen sich die Elemente miteinander verbinden. Berzelius fand, daß 100 Teile Selen beim Sättigen mit Chlorgas um 179 Gewichtsteile zunehmen, nicht aber, wie V. Lenher[2]) und auch F. W. Clarke[3]) irrtümlich bemerken, daß 100 Teile Selen 179 Teile Selentetrachlorid liefern. Indem Berzelius nachweist, daß hierbei das Selentetrachlorid $SeCl_4$ entstanden sein muß, berechnet er das Atomgewicht des Selens zu 494,59, bezogen auf $0 = 100$. Für $0 = 16$ erhält man 79,13. In der Weberschen Atomgewichtstabelle findet sich, wie O. L. Erdmann[4]) erwähnt, die Berzeliussche Zahl 495,285. Für $0 = 16$ erhält man 79,25. Clarke hat offenbar ebenfalls daraus die Zahl 79,24 berechnet. Über den Wert dieser Bestimmung läßt sich kein sicheres Urteil fällen, da nähere Angaben über ihre praktische Ausführung fehlen. Doch mag die Frage angebracht erscheinen, die auch Clarke aufwirft, ob es überhaupt möglich ist, in solcher Weise reines Selentetrachlorid zu erzielen. Schon eine Spur Selenoxychlorid $SeOCl_2$ aber würde, wenn es sich gleichzeitig bildete, das scheinbare Atomgewicht des Selens vergrößern.

Die Arbeiten von E. Mitscherlich und Nitzsch[5]), die Alkaliselenate analysierten, brauchen, da sie überhaupt keine Bestimmung des Atomgewichtes, sondern nur der Zusammensetzung der Selensäure bezweckten, wohl nicht näher erörtert werden, zumal da Mitscherlich selbst zugibt, daß bei der Analyse etwas Selen verloren ging.

Den Arbeiten von M. F. Sacc[6]) liegt der gesunde Gedanke zugrunde, daß man, um das Äquivalent eines Elementes zu bestimmen, mannigfaltige Methoden anwenden müsse, da er glaubt, daß bei der Analyse ein und derselben Verbindung nach derselben Methode stets auch derselbe Fehler enthalten sein kann, und daß aus diesem Grunde auch eine größere Anzahl solcher Analysen überflüssig erscheint. Deshalb hat er seine Zuflucht zu

---

[1]) Pogg. Ann. **8**. 1. (1826).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **20**. 555. (1898).

[3]) The Constants of Nature, Part. V. A Recalculation of the Atomic Weights (1910).

[4]) Journ. prakt. Ch. **55**. 202. (1852).

[5]) Pogg. Ann. **9**. 623. (1827).

[6]) Ann. Chim. Phys. (3). **21**. 119. (1847).

mancherlei Methoden genommen. So hat er das Selen in „selenige Säure“ (gemeint ist Selendioxyd), dann Selendioxyd und Selenite in Selen übergeführt und endlich verschiedene Selenite analysiert. Er reinigte das Selen, in dem sich außer Tellur noch Schwefel und Calciumsulfat vorfand, durch Auflösen in Salpetersäure und einmaliges Sublimieren des Selendioxyds, aus dessen Lösung das Selen mit Ammoniumbisulfit und Salzsäure gefällt wurde. Auf den erfolglosen Versuch einer trockenen Oxydation des Selens mit Hilfe von Sauerstoff und Stickoxyden werde ich später noch zurückkommen. Bei der Oxydation des Selens zu Selendioxyd mit Salpetersäure, wobei er mit ungewöhnlich großen Mengen arbeitete (42—60 g Selen), erhielt er bei drei Versuchen wenig übereinstimmende Resultate: Se = 500,00, 506,30, 489,52, oder bezogen auf O = 16: Se = 80,00, 81,01. 78,32. Bei dem ohnehin sehr mangelhaften Resultat erübrigt sich wohl eine Kritik dieser Methode überhaupt. Es sei nur auf den Widerspruch hingewiesen, der darin liegt, daß Sacc behauptet, das zu hohe Atomgewicht der beiden ersten Versuche rühre daher, daß das Selendioxyd Spuren von Salpetersäure zurückbehalten habe, während gerade umgekehrt dieser Umstand eine Erniedrigung der Äquivalentzahl zur Folge hätte. Es ist vielmehr unzweifelhaft, daß beim Eindampfen zur Trockene, das offenbar in offener Schale stattfand, größere Mengen von Selendioxyd sich verflüchtigt haben, während andrerseits noch Spuren von Wasser darin zurückgeblieben sind, da es ganz unmöglich ist, wie ich weiter unten auf Grund der Dampfdruckkurven des Selendioxyds und der selenigen Säure zeigen werde, durch Eindampfen einer wässrigen Lösung von seleniger Säure absolut wasserfreies Selendioxyd zu erhalten, das nicht einmal beim Sublimieren des Rückstandes einwandfrei zu erzielen ist. Außerdem hat er hier ganz die Bildung der Selensäure außer acht gelassen. — In zweiter Linie wurde angeblich „trockene selenige Säure“ (gemeint ist SeO_2) durch Ammoniumbisulfit und Salzsäure zu Selen reduziert. Möglicherweise ist auch hier nur die zur Trockne gedampfte selenige Säure genommen worden, denn er erwähnt nicht, daß er den Rückstand sublimiert habe. Er verwendet 0,5, 3,5 und 5 g SeO_2. Die Resultate aus drei Versuchen sind für O = 16: Se = 78,34, 78,08, 78,96. Das Mittel daraus ist 78,46. Dieses sehr dürftige Ergebnis sucht er durch Analysen von Baryumselenit, die bis 2 % fehlerhaft sind, zu stützen. $BaSeO_3$ wurde hierbei durch Ammoniumbisulfit und Salzsäure zu Selen und Baryumsulfat umgesetzt, welches Gemisch er zur Wägung bringt. — Weiterhin analysierte er einige Selenite. Aus Baryumselenitlösung wurde mit überschüssiger Schwefelsäure Baryumsulfat gefällt. Aus vier Analysen, zu denen er 0,2—1,0 g $BaSeO_3$ verwendete, ergibt sich als mittlerer Wert für das Atomgewicht des Selens die Zahl 78,63. — Ferner fällt er aus Silbernitratlösung mit seleniger Säure das Silberselenit Ag_2SeO_3. Ein Versuch, es durch Behandeln mit verd. Salzsäure quantitativ in Silberchlorid überzuführen, mißlang völlig.

Schließlich behandelte er Silberselenit mit konz. Schwefelsäure und erhielt beim Eindampfen Silbersulfat, das zwar angeblich frei von Selen, jedoch stets mit metallischem Silber verunreinigt war. Aus zwei Analysen berechnet er hierbei das Molekulargewicht des Selendioxyds zu 694,41. Danach ist für 0 = 16 Se = 79,06. — In derselben Weise zersetzte er Bleiselenit mit konz. Schwefelsäure und wog das geglühte Bleisulfat, das aber stets etwas Selen zurückbehalten hatte. Er berechnet aus drei sehr schlecht stimmenden Analysen, die bis 8 % Unterschied zeigen, das Molekulargewicht für SeO_2 zu 676,66; für 0 = 16 erhält man Se = 78,27. Auch bei dieser Zahl, die ihm selbst viel zu klein erscheint, hält er den Fehler nicht für so gewichtig, um sie von der endgültigen Berechnung auszuschließen. — Am einwandfreiesten scheinen ihm selbst nur die Reduktion des Selendioxyds zu Selen (Se = 78,46) und die Umsetzung von Baryumselenit zu Baryumsulfat (Se = 78,63). Das Mittel daraus wäre 78,55. Wenn man aber, so meint er, auch die anderen Analysen ($Se : SeO_2$, $Ag_2SeO_3 : Ag_2SO_4$ und $PbSeO_3 : PbSO_4$) in Betracht zöge, so habe man eine größere Sicherheit, der wirklichen Äquivalentzahl des Selens nahe zu kommen, da sie sich dann der Berzelius'schen Zahl 79,13 nähere, was aber tatsächlich gar nicht der Fall ist, da das Mittel aus diesen Werten 78,31 ist. — Ich glaube, mit diesen vergleichenden Ausführungen die geringe Bedeutung dieser Arbeit für die Ermittelung der Äquivalentzahl des Selens dargetan zu haben, und kann wohl davon absehen, die Mängel der einzelnen Methoden an sich, die übrigens nicht näher beschrieben sind, noch des Näheren zu kritisieren.

Ob den Arbeiten von O. L. Erdmann und Marchand[1]), denen Clarke sorgfältiges Arbeiten nachrühmt, größerer Wert beizumessen sei, steht dahin. Da die ausführlichere Arbeit nicht erschienen zu sein scheint, begnüge ich mich, die von ihm selbst in der unten genannten Zeitschrift gemachten Angaben wiederzugeben. „Mit der größten Sorgfalt dargestelltes, wiederholt sublimiertes und schön kristallisiertes Selenquecksilber" wurde mit reinem Kupfer gemischt und das Quecksilber überdestilliert, während Selenkupfer zurückblieb. Der Quecksilberdampf wurde kondensiert, wobei Spuren sich etwa verflüchtigenden Quecksilbers durch Goldschaum zurückgehalten wurden, und das Quecksilber gewogen. Aus einer Reihe von Versuchen ergab sich als Mittelzahl 492,5; für 0 = 16 ist Se = 78,80.

Die nächsten Bestimmungen wurden von J. Dumas[2]) gemacht, der zur ursprünglichen Methode von Berzelius zurückkehrte. Reines Selen wurde durch Chlorgas in Selentetrachlorid übergeführt und das Verhältnis von Chlor und Selen festgestellt. Vollständige Kondensation des Tetrachlorids wurde erreicht, indem man das überschüssige Chlor noch durch

[1]) Journ. prakt. Ch. **55**. 202. (1852).
[2]) Ann. Chem. Pharm. **113**. 32. (1860).

eine auf — 20° abgekühlte und dann durch eine mit Asbest gefüllte Röhre streichen ließ. Die Resultate aus 7 Analysen, zu denen immer ungefähr 2 g Selen verwendet wurden, schwanken zwischen 79,20 und 79,66 und geben den Mittelwert 79,38. Abgesehen von der ziemlich schlechten Übereinstimmung gilt hier derselbe Einwand wie bei Berzelius, nämlich die Gefahr der Bildung geringer Mengen von Selenoxychlorid, worauf auch das ziemlich hohe Resultat hindeutet.

Später haben O. Pettersson und G. Ekman[1]) einige Methoden zur Bestimmung dieses Atomgewichtes erforscht. Nach vergeblichen Versuchen mit mancherlei Salzen ($CaSeO_4 \cdot 2\,H_2O$, $MgSeO_3 \cdot 6\,H_2O$, $(NH_4)_2\,SeO_4 \cdot Al_2O_6$ $(SeO_2)_3 \cdot 24\,H_2O$, Ag_2SeO_4, Ag_2SeO_3) bekennen sie sich zu der Ansicht, „daß nur wenige Selenverbindungen sich zu einer genauen Analyse eignen. Neben der eigentlichen Reaktion gehen nämlich andere Umsetzungen vor sich, die von Massenwirkung oder Dissoziation herrühren und einen allerdings sehr geringen, aber doch für die Genauigkeit der Resultate verhängnisvollen Einfluß ausüben.“ Darum wollen sie nicht einmal die Analysen des Silberselenits, die nach ihrer Angabe einen ganz normalen einwandfreien Verlauf nahmen, zur Berechnung des Atomgewichtes herangezogen wissen, zum Teil auch aus dem Grunde, weil ihnen die angewendeten Substanzmengen im Verhältnis zu der Größe des zu bestimmenden Molekulargewichtes ($Ag_2SeO_3 = 343$) zu klein erscheinen. Bei 7 Analysen, die mit 5—7 g Ag_2SeO_3 ausgeführt wurden, erhielten sie Zahlen, die zwischen 78,90 und 79,18 liegen, was freilich keine gute Übereinstimmung bedeutet. Das Mittel daraus ergibt die Zahl 79,01. Ich meinerseits halte jedoch die verwendete Menge nicht für zu klein, glaube vielmehr, daß der Grund für die schlechte Übereinstimmung und für die offenbar zu niedrigen Werte in Mängeln der Methode liegt. Sie erhitzen Silberselenit, wobei die selenige Säure von der Oberfläche der geschmolzenen Verbindung allmählich „ohne Spritzen“ verdampft, und glauben nach dem Glühen reines Silber zu erhalten. Dies ist jedoch, worauf auch Clarke hinweist, nicht der Fall, da das geschmolzene Silber immer Spuren von Selen zurückbehält, die den Atomgewichtswert verkleinern. Daß es überhaupt unmöglich ist, Silber durch Glühen selenfrei zu erhalten, hat schon Jackson[2]) nachgewiesen. — Als „tadellos und vollkommen zuverlässig“ führen sie dann 5 Reduktionen des Selendioxyds zu Selen an, das aus erwärmter Lösung durch Zusatz von Salzsäure und Einleiten von Schwefeldioxydgas ausgefällt und auf ein Glasfilter gesammelt wurde. Sie verwendeten 11—31 g SeO_2 und erhielten für das Atomgewicht des Selens zweimal 79,06, dreimal 79,08 und einmal 79,10, so daß sich als mittlerer Wert etwa 79,08 ergibt. Die ausführlichere Originalabhandlung, auf die in den „Berichten“ ver-

[1]) Berl. Ber. **9**. 1210. (1876).
[2]) Ann. **179**. 8. (1875).

wiesen wird, stand mir nicht zur Verfügung. Mag aber ihre Arbeitsweise noch so sorgfältig gewesen sein, so ist doch prinzipiell auch hier einzuwenden, daß sie absolut wasserfreies Selendioxyd wohl nicht in Händen gehabt haben, und ein geringer Wassergehalt drückt das Atomgewicht des Selens natürlich herab. Überdies möchte ich nach meinen Erfahrungen bezweifeln, ob die Reduktion mit schwefliger Säure wirklich immer ganz quantitativ verläuft. Jedenfalls besaßen sie kein Mittel, um noch geringe Mengen nicht reduzierter seleniger Säure im Filtrat nachzuweisen, wie das mit den beiden später beschriebenen, von mir gefundenen Methoden leicht möglich ist. Dann ist auch zu beachten, daß Selen sich schon in mäßig konzentrierter Schwefelsäure auflöst, und da sich bei diesem Reduktionsprozeß doppelt soviel Schwefelsäure bildet als Selendioxyd vorhanden war ($H_2SeO_3 + 2\,SO_2 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + Se$), so ist es leicht möglich, daß bei Anwendung größerer Mengen von Selendioxyd (hier 11—31 g!) ein derartiger Konzentrationsgrad der Schwefelsäure erreicht wird.

Als nächste Bestimmung des Atomgewichtes des Selens kommt die Arbeit von V. Lenher[1]) in Betracht. Er führte reines Silberselenit durch einen Chlorwasserstoffgasstrom unter Erhitzen in Silberchlorid über, während das Selendioxyd in die flüchtige Verbindung $SeO_2 \cdot 2\,HCl$ (Selenhydrooxychlorid überging und entwich. Nachdem das Silberchlorid gewogen worden war, wurde es im Wasserstoffstrom unter starkem Erhitzen zu Metall reduziert, und dieses wieder gewogen. Das Silber reinigte er nach der Methode von Stas, das Selen in der üblichen Weise durch öfteres Umsublimieren des Dioxyds. Das Silberselenit ist ein gut kristallisierendes Salz ohne Kristallwasser, und sehr beständig. Es ist jedoch zu bezweifeln, ob es bei 70—80°, bei welcher Temperatur er es trocknet, wirklich alle Feuchtigkeit verliert. In diesem Falle würde ein zu hohes Atomgewicht herauskommen. Dann ist es auch fraglich, ob das Silberchlorid wirklich selenfrei war. Daß seine Prüfung auf Selen negativ ausfiel, besagt nichts, da es mir nicht bekannt ist, wie er überhaupt so geringe Selenmengen nachzuweisen versucht hat. Wenn dieser Einwand aber berechtigt wäre, so würde der dadurch entstehende Fehler verkleinernd auf die Atomgewichtszahl einwirken. Auch ist eine Prüfung des verwendeten Porzellanschiffchens beim Erhitzen im Chlorwasserstoff- und Wasserstoffstrom auf Gewichtskonstanz nicht durchgeführt worden, was mir doch nicht als ganz überflüssig erscheint. Aus 11 Umsetzungen von Ag_2SeO_3 zu AgCl berechnete Atomgewichtszahlen schwanken zwischen 79,263 und 79,373; das Mittel daraus ist 79,329. Bei 8 Reduktionen des AgCl zu Ag_2 rechnete er Zahlen heraus, die zwischen 79,280 und 79,369 liegen und als Mittel daraus wiederum 79,329. Die bei derselben Analyse von Ag_2SeO_3 nach der Umsetzung zu AgCl und nach der Reduktion zu Metall

1) Journ. Amer. Chem. Soc. **20**. 555. (1898); C. Bl. **1898**, 657.

berechneten Werte sollten bei sorgfältigem Arbeiten und einwandfreier Methode miteinander übereinstimmen. Außer in zwei Fällen ist dies jedoch keineswegs der Fall; der beste Beweis, daß diese Methode, wenn sie nicht unbrauchbar ist, so doch für Atomgewichtsbestimmungen noch bedeutend besser umgearbeitet werden muß. Die Unterschiede in den Atomgewichtszahlen bei derselben Analyse schwanken, außer bei den beiden erwähnten Fällen, wo sie sehr gering sind, zwischen 0,049 und 0,099. — Lenher hat dann noch eine zweite Reihe von Atomgewichtsbestimmungen des Selens gemacht, indem er Ammoniumbromoselenat $(NH_4)_2SeBr_6$ zu Selen reduzierte. Ammoniumbromid wurde durch Umkristallisieren gereinigt, davon 89 Teile in Wasser gelöst, mit 4 Teilen reinem Selen versetzt und Brom, das durch Destillation über Mangandioxyd und konz. Schwefelsäure von Chlor und organischen Bestandteilen befreit war, in geringem Überschuß zugesetzt bis zur vollständigen Lösung, aus der sich beim Eindampfen das Ammoniumbromoselenat abschied. Es wurde aus verdünnter Bromwasserstoffsäure mehrere Male umkristallisiert und nach dem Trocknen im Natronkalkexsikkator unter dem Mikroskop auf Reinheit geprüft. Die roten Kristalle enthielten keine Beimengung von weißem Ammoniumbromid. Diese Prüfung ist mehr als zweifelhaft, da das Ammoniumbromid ja auch in Form von Mischkristallen in fester Lösung mit dem Bromoselenat vorliegen kann. Aus der kalten Lösung einer gewogenen Menge des Salzes wird nach Zusatz von etwas Ammoniak rotes Selen durch Hydroxylaminchlorhydrat ausgefällt und durch Erwärmen in die schwarze Modifikation übergeführt. Das Selen wurde auf ein Asbestfilter gebracht und nach dem Waschen und Trocknen bei 100° gewogen. Ob das Asbestfilter an sich gegenüber dem Auswaschen mit Wasser konstant blieb, wird nicht gesagt. Und doch ist es leicht möglich, (worauf schon von Jannasch und Jul. Meyer hingewiesen wurde), daß Asbestfasern mitgerissen werden. Ob das Trocknen des Salzes im Natronkalkexsikkator und des Selens bei 100° ausreichend ist, ist auch nicht über jeden Zweifel erhaben. Die Resultate, die er nach dieser Methode erzielt, schwanken bei 8 Bestimmungen zwischen 79,226 und 79,367, woraus er den Mittelwert 79,285 berechnet. Mit den beiden vorhergehenden Resultaten vereinigt, erhält er das Generalmittel 79,314. (Ag = 107,92, Br = 79,95, Cl = 35,45, O = 16,000, N = 14,04, H = 1,008).

Die beiden Bestimmungen O. Steiners[1]), die beiläufig zu seiner Abhandlung über das Tellur gemacht wurden, sind von geringer Bedeutung. Im Phenylselenit $(C_6H_5)_2Se$ wurde nach der gewöhnlichen Verbrennungsmethode die Menge des Kohlenstoffs als CO_2 bestimmt. Er erhält so die beiden Werte 78,8 und 79,1. — Es braucht wohl nicht weiter angeführt zu werden, daß eine organische Verbrennung kaum die richtige Methode zur Bestimmung von Atomgewichten ist.

[1]) Berl. Ber. **34**. 570. (1901).

Eine neuere, ausführlichere Arbeit stammt von Julius Meyer[1]). Von ihm ist eine neue Art der Analyse des Silberselenits eingeführt worden. Er schlägt das Silber aus der Auflösung einer gewogenen Menge Silberselenit in Cyankalium mit Hilfe des elektrischen Stromes auf einer mattierten Platinschale nieder. Die Reinigung des Silbers und des Selens geschah nach den bekannten Methoden. Ein offenbarer Mangel an dieser Methode besteht darin, daß das Silber auf elektrolytischem Wege aus cyankaliumhaltiger Lösung nicht ganz quantitativ ausgeschieden wird[2]). Die abgeheberten Lösungen aus fünf Bestimmungen gaben nach dem Eindampfen mit Salpetersäure und Wegsublimieren der selenigen Säure bei erneuter Elektrolyse noch 0,0002 g Silber. Die erhaltenen Atomgewichtszahlen schwanken zwischen 79,17 und 79,28, das Mittel wäre 79,23. Zieht man noch die 0,0002 g nachträglich ausgeschiedenen Silbers in Betracht, so erniedrigt sich die Zahl auf 79,21. Das geringe Zutrauen, das Jul. Meyer zu diesem Werte heute selbst hat, war mit die Veranlassung, das Atomgewicht des Selens neu zu bestimmen.

Es bleibt mir noch übrig, auf eine Arbeit von Kuzma und Krehlik hinzuweisen, die von B. Brauner in den Abhandlungen der Kgl. Franz-Josefs-Academie[3]) in tschechischer Sprache mitgeteilt worden ist. Die von ihnen gefundene Atomgewichtszahl für das Selen 79,27 (für das Vakuum 79,26) ist in den Berichten der internationalen Atomgewichtskommission für das Jahr 1913 veröffentlicht. Sie ist das Mittel aus zehn Bestimmungen, die auf der Reduktion von seleniger Säure mit Schwefeldioxyd basieren. Es war mir leider nicht möglich, über die Arbeitsweise etwas Genaueres zu erfahren, weder in der Literatur, noch von Herrn Hofrat Brauner selbst, der nach einer schriftlichen Anfrage diese Untersuchung auch noch nicht als abgeschlossen betrachtet. Aus diesem Grunde ist eine Beurteilung der Kuzma-Krehlik'schen Werte noch nicht möglich.

Die Ungenauigkeit der bisher gemachten Atomgewichtsbestimmungen des Selens kommt auch darin zum Ausdruck, daß in der internationalen Atomgewichtstabelle nur eine Dezimale angegeben wird, nämlich die Zahl 79,2.

Vorarbeiten.

Seit den Versuchen von Ekman und Pettersson, die nach der vorangegangenen Besprechung nicht den Anspruch auf eine Genauigkeit erheben können, wie sie bei den Atomgewichtsbestimmungen der neueren Zeit stets angestrebt wird, ist eine direkte Bestimmung des Verhältnisses Se : O nicht wieder ausgeführt worden, obwohl gerade die Überführung eines reinen Elementes in sein Oxyd oder der umgekehrte Weg als die

1) Z. f. anorg, Ch. **31**. 391. (1902); Berl. Ber. **35**. 1591. (1902).
2) Nernst und Farup, Jahrb. d. Elektroch. **9**. 26. (1902).
3) Abh. d. Kgl. Franz-Josefs-Acad. **19**. Nr. 13. (1910).

ideale Methode der Atomgewichtsbestimmung angesehen werden darf[1]). Denn bei diesem Verfahren haben die Versuchsfehler, die auch bei dem sorgfältigsten Arbeiten niemals völlig zu vermeiden sind, den geringsten Einfluß auf das sich ergebende Resultat. Hierzu kommt noch der große Vorteil, daß die Überführung eines Elementes in ein Oxyd das gesuchte Atomgewicht direkt an die Basis der internationalen Atomgewichtstabelle anschließt, nämlich an O = 16,000.

Freilich bietet gerade die quantitative Ausführung der Oxydation — bei Erstrebung der allergrößten Genauigkeit — nicht geringe Schwierigkeiten, wie sich noch im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung zeigen wird. Indessen schienen mir die Vorteile einer direkten Verwandlung des Selens in das Oxyd — in diesem Falle kam nur das Dioxyd SeO_2 in Frage — doch so bedeutend gegenüber den verschiedenen anderen Methoden, bei denen zur Berechnung noch andere mehr oder weniger genau bekannte Atomgewichte herangezogen werden müssen, daß ich wenigstens den Versuch machen wollte, diese Schwierigkeiten zu überwinden; das gelang schließlich in verhältnismäßig einfacher Weise.

Das Problem, welches zu lösen war, bestand in einer quantitativen Überführung von Selen in Selendioxyd und in einer sich zur Kontrolle sofort anschließenden Reduktion des erhaltenen Selendioxyds zu Selen. Ein Vergleich der angewendeten und wieder zurückerhaltenen Selenmengen läßt erkennen ob bei dem betreffenden Versuch etwa Verluste eingetreten sind. Damit dieses eine Kriterium aber auch einwandfrei benutzt werden konnte, mußte erst festgestellt werden, ob Selen sich mit den angewendeten Lösungsmitteln und Reagenzien verflüchtigt, und ob es sich darin auflöst. An zweiter Stelle mußte über das Verhalten von SeO_2 und H_2SeO_3 Klarheit geschaffen werden. Vor allem war festzustellen, ob selenige Säure durch genügendes Erwärmen sämtliches Wasser abgibt und in Form von chemisch reinem SeO_2 zurückbleibt. Denn leider war keine Methode bekannt, um Selen bei vollständiger Abwesenheit von Wasser in das Dioxyd überzuführen. Ich habe vielmehr zuerst die übliche nasse Oxydationsmethode benutzt, bei der aber zuerst H_2SeO_3 und daraus durch Entwässerung SeO_2 gewonnen wird. Die größere oder geringere Leichtigkeit der Wasserabgabe eines Hydrates läßt sich nun aus dem Verlaufe der Tensionskurve dieses Hydrates entnehmen, so daß in mehreren Versuchsreihen die Tension der selenigen Säure bestimmt wurde. Hierbei liegt aber die Annahme zugrunde, daß die Tension des dehydratisierten Produktes, also in meinem Falle des Selendioxyds, in dem untersuchten Temperaturintervalle verschwindend klein bleibt. Es mußte daher auch die Tension des Selendioxyds festgelegt werden, ehe die Atomgewichtsbestimmung nach der beabsichtigten Methode ausgeführt werden konnte.

---

[1]) Vergl. W. Ostwald, Lehrb. d. Allgem. Chemie, I, 21.

Die Tension der selenigen Säure.

Darstellung reiner seleniger Säure. Eine größere Menge pulverförmigen Selens wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure übergossen und durch allmählichen Zusatz konz. Salpetersäure vollständig oxydiert. Dann wurde zur Trockene eingedampft, auf dem Asbestnetz bis zur beginnenden Sublimation erhitzt und die zerschlagene Kruste aus einem größeren Porzellantiegel, der im Sandbad stand, in ein darüber gestülptes Becherglas sublimiert. Da die Kruste immer noch genug Feuchtigkeit enthält, ist es vorteilhaft, wenn das Becherglas oben eine kleine Öffnung besitzt, durch die die letzten Reste des Wassers verdampfen können. Scheint das erhaltene Produkt noch nicht rein, so wird noch einmal mit etwas Salpetersäure aufgenommen und sublimiert. Das bei sorgfältiger Arbeit, bei Ausschluß von Staub etc., rein weiße Selendioxyd wird dann mit Wasser aufgenommen und die Lösung auf dem Wasserbade so weit eingeengt, bis sie am oberen Rande auszukristallisieren beginnt. Das Porzellanschälchen mit dieser schon sehr konzentrierten Lösung der selenigen Säure kommt nun in einen Schwefelsäure-Vakuumexsikkator, in dem die Lösung bald zu einer festen Kristallmasse erstarrt. Diese wird zerkleinert und solange im Exsikkator gelassen, bis die Kristalle völlig trocken erscheinen. Hierauf werden sie zerrieben, wobei man einen Kristallstaub erhält, der erforderlichenfalls noch einmal über konz. Schwefelsäure getrocknet wird. Eine Analyse dieses Kristallpulvers zeigte, daß die reine Säure H_2SeO_3 vorlag.

1,4533 g Substanz lieferte bei der Reduktion der wässrigen Lösung mit Hydrazinsulfat[1]) 0,8883 g Se.

Ber.: 61,30 % Se
Gef.: 61,10 % Se.

Die so erhaltene selenige Säure wurde, da sie hygroskopisch ist, stets über Schwefelsäure aufbewahrt. Eine hierbei etwa eintretende geringe Dehydratation der selenigen Säure ist für die Tensionsmessungen ohne Belang.

Die Tensionsmessung wurde mittels des Differentialtensimeters ausgeführt. In der Annahme, daß die Tension der selenigen Säure sehr gering sei, wurde als Manometerflüssigkeit zunächst nicht Quecksilber, sondern reines Paraffinöl verwendet, dessen spezifisches Gewicht für das Temperaturinterwall von 15 bis 90° ermittelt worden war.

Temp.	Spez. Gew.
15°	0,8863
30°	0,8794
50°	0,8746
90°	0,8692.

1) Jul. Meyer, Z. anorg. Ch. **31**, 399. (1902.)

Durch graphische Interpolation erhält man leicht das spez. Gewicht des Paraffinöls für jede beliebige Temperatur. Die Tension bei Benutzung des Öls wird auf Quecksilberdruck umgerechnet nach der Formel

$$p = \frac{p_1 \cdot S_P(t)}{S_Q},$$

wo p_1 die Tension in mm Paraffinöl, $S_P(t)$ das spez. Gewicht des Paraffinöls bei der entsprechenden Temperatur und S_Q das spez. Gewicht des Quecksilbers (= 13,6) ist.

Als Trockenmittel wurde in die eine Kugel konz. Schwefelsäure gebracht. In die andere Kugel kamen 3—5 g der trockenen gepulverten selenigen Säure, die vorher noch mit etwas Selendioxyd verrieben war, um jede Spur überschüssigen Wassers auszuschließen. Dann wurde der Apparat mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert und zugeschmolzen. Das ca. 40 cm lange Tensimeter stand während des Versuches in einem mit Paraffinöl gefüllten hohen Becherglase, das als Thermostat diente. Das Rührwerk wurde in einfacher Weise durch regelmäßig aufsteigende Luftblasen ersetzt unter Verwendung einer Bombe mit komprimierter Luft. Die Thermometer gestatteten eine genaue Ablesung der Temperatur bis zu 0,1°. Die Ablesung der Niveaudifferenz geschah mittels eines Kathetometers bis zu 0,1 mm Genauigkeit.

Schwefelsäure als Trockenmittel sowohl, als auch Paraffinöl als Manometerflüssigkeit erwiesen sich jedoch als ungeeignet. Einmal kann beim Füllen des Apparates leicht ein wenig Öl mit der Schwefelsäure in Berührung kommen und wird von dieser unter Entwickelung gasförmiger Produkte zersetzt, wobei die Schwefelsäure sich dunkel färbt. Dann aber wirkt das Paraffinöl und seine Dämpfe auch auf die selenige Säure unter teilweiser Zersetzung, was an einer schwachen Rotfärbung der selenigen Säure zu erkennen war. Unter diesen Umständen nimmt es nicht wunder, daß die so angestellten Tensionsmessungen sehr unregelmäßige und ungenaue Ergebnisse lieferten. Übrigens zeigte sich, daß die Tension groß genug war, um die Verwendung des viel sauberer zu handhabenden Quecksilbers zu empfehlen. Statt der Schwefelsäure aber wurde als ebenfalls saubereres und daneben wirksameres Trockenmittel das Phosphorpentoxyd verwendet. Die drei letzten in dieser Weise ausgeführten Versuche lieferten recht brauchbare, übereinstimmende Resultate. Jedoch weichen die Werte beim Abwärtsgehen mit der Temperatur von den vorher bei gleicher Temperatur erhaltenen immer mehr ab, was dadurch zu erklären ist, daß das frei gewordene Wasser nicht vollständig unter Rückbildung der selenigen Säure reabsorbiert wurde, sondern — wie die Beobachtung zeigte — sich in Tröpfchen an den Wandungen kondensierte, infolgedessen es auch einen eigenen Dampfdruck zeigte. Dann wird auch, wenn beim Erhitzen die selenige Säure durch Dehydratation in Selendioxyd übergegangen ist, das abgespaltene Wasser beim Kondensieren zuerst von der obersten Schicht

der festen Phase aufgenommen, und die so entstandene selenige Säure bildet nun eine feste zusammenhängende Schicht, die die weitere Wasseraufnahme erschwert. Infolge der Hygroskopizität der kristallisierten selenigen Säure bildet sich dann stellenweise eine mehr oder weniger gesättigte Lösung von seleniger Säure in Wasser, deren Dampfdruck je nach Konzentration und Tröpfchengröße verschieden sein kann. So zeigte sich beim zweiten Versuch am Schluß beim Abkühlen auf Zimmertemperatur ein größerer Dampfdruck als beim ersten Versuch. Beim dritten Versuche war das Tensimeter mit der Quecksilberluftpumpe vollständig evakuiert worden. Bei tagelangem Stehen im Thermostaten bei Zimmertemperatur war keine Niveaudifferenz zu bemerken. — Die Dauer eines Versuches betrug 10 bis 12 Stunden. — Die in den drei Versuchen beobachteten Tensionen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

	Tension (p) in mm Hg nach Versuch		
Temp.	I	II	III
19°	0	0	0
25°	0.8	0.5	
32°		1.0	
35°		1.4	
37°			1.0
38,5°		1.8	
40°			1.1
40,5°		2.2	
44°		3.2	
44,5°	3.5		
47°		5.3	
50°			7.2
53°	8.7		
53,4°		8.3	
56°	15.0		
59°		18.2	
61°		24.2	
62°			25.2
63°		25.4	
66°		33.4	35.6
69°	39.0	38.8	
70°			36.6
70,8°		40.0	
72,4°		42,6	
75°			49.6
75,4°	46.4		
77,6°	52.2	50.8	

Temp.	I	II	III
79,4°	55.8	57.8	
80°			59.0
84°	67.0		69.2
84,6°		70.8	
85,0°	74.6	72.8	
88,0°	78.4		
89°		89.8	
91,2°		96.4	
94°		107.4	
96,6°		115.0	
105°		149.4	
107°		162.8	
110,4°		178.8	
111°		183.9	

Durch graphische Interpolation erhält man die Tensionswerte:

Temp.	Tension in mm Hg.
20	0
30	0.8
40	2.0
50	7.0
60	20.0
70	37.0
80	60.0
90	92.0
100	127.0
110	178.0

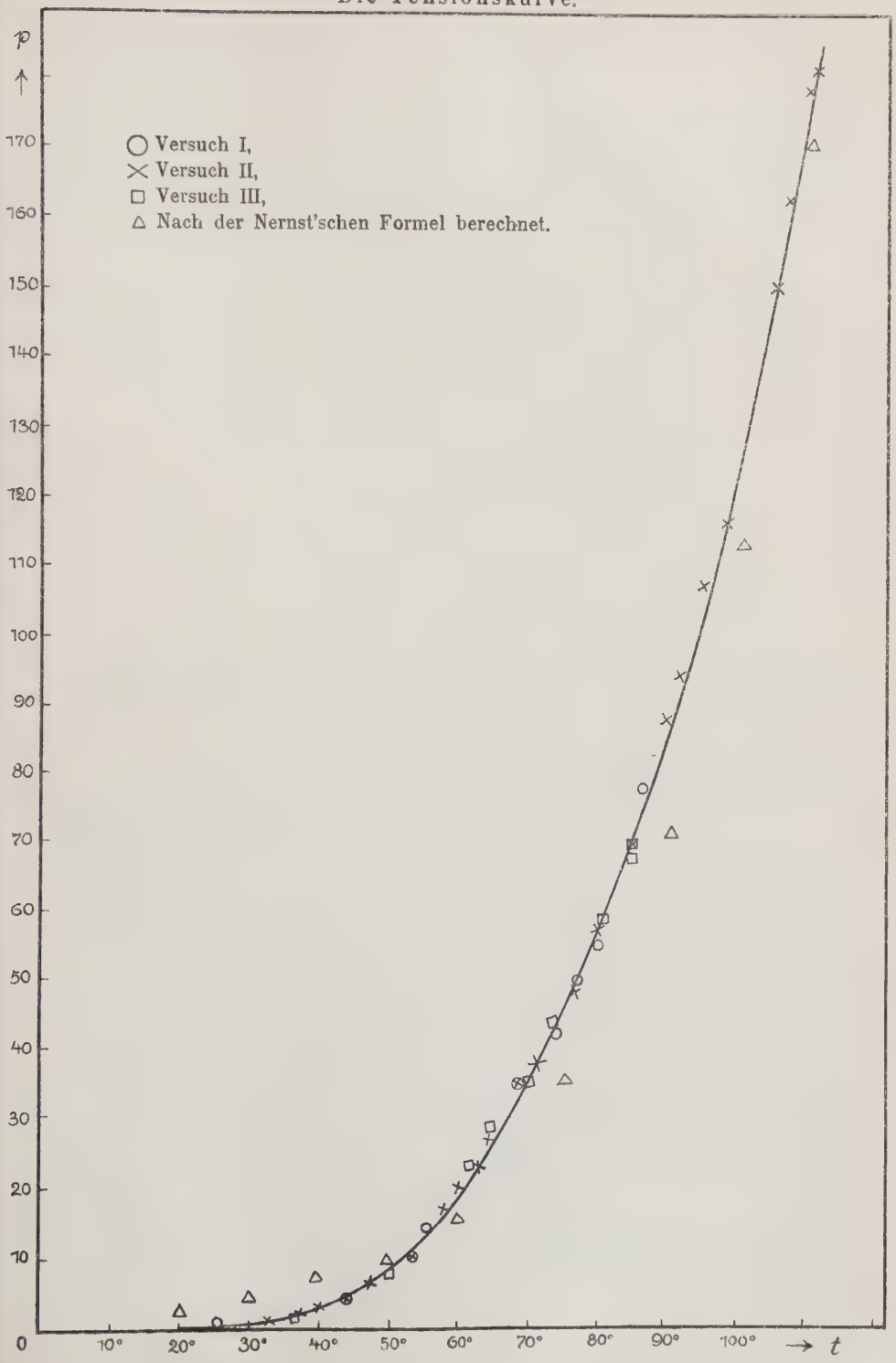
Termochemische Untersuchungen.

Aus der Abhängigkeit der Tension der selenigen Säure von der Temperatur läßt sich nach einer thermodynamischen Formel die Hydratationswärme berechnen, d. h. die Wärmetönung, die bei der Vereinigung von H_2O und SeO_2 zu H_2SeO_3 entsteht. In der Formel

$$Q = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT} \qquad (1)$$

ist Q gleich der Summe aus der Dehydratationswärme und der Verdampfungswärme des Wassers, R ist die Gaskonstante = 1,985 (rund 2), p die Tension der selenigen Säure, T die absolute Temperatur, $\frac{dp}{dT}$ die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur. Für ein genügend kleines Intervall darf man $\frac{dp}{dT} = \frac{p_1 - p_2}{T_1 - T_2}$ setzen. Unser Q läßt sich durch eine einzige logarithmische Funktion von p ausdrücken:

Die Tensionskurve.



$$Q = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = RT^2 \cdot \frac{d \ln p}{dT} \cdot \qquad (2)$$

Diese Formeln sind jedoch infolge der Einsetzung eines Differenzenquotienten für den Differentialquotienten $\frac{dp}{dT}$ weniger genau und liefern wenig befriedigende Werte. Mit Hilfe der Nernst'schen Formel für Dampfdrucke[1]) läßt sich Q auf eine Form bringen, die eine bequemere Auswertung gestattet. Die Nernst'sche Formel lautet

$$\lg p = - \frac{A}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \lg T + B. \qquad (3)$$

Da aber $\ln p = 2{,}303 \lg p$, also $\lg p = \frac{\ln p}{2{,}303}$, und entsprechend $\lg T = \frac{\ln T}{2{,}303}$ ist, so läßt sich die Nernst'sche Formel in die Form bringen:

$$\ln p = - \frac{2{,}303 \cdot A}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \ln T + 2{,}303 B. \qquad (4)$$

Durch Differentiation erhält man:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{2{,}303 \cdot A}{4{,}571 T^2} + \frac{1{,}75}{T} \cdot \qquad (5)$$

Kombiniert man diese Gleichung mit der Formel (2), so ergibt sich

$$Q = RT^2 \left(\frac{2{,}303 A}{4{,}571 T^2} + \frac{1{,}75}{T} \cdot \right). \qquad (6)$$

Da $R = 1{,}985$ und $1{,}985 \cdot 2{,}303 = 4{,}571$ ist, so erhält man die einfache Gleichung:

$$Q = A + 1{,}75 RT. \qquad (7)$$

Die Konstante A berechne ich nach der Nernst'schen Formel:

$$A = \frac{4{,}571 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \left(1{,}75 \lg \frac{T_1}{T_2} + \lg \frac{p_2}{p_1} \right). \qquad (8)$$

Zur Berechnung der Konstanten A benutzte ich aus meiner Tensionskurve die Werte $T_1 = 317^0$ mit $p_1 = 3{,}2$ und $T_2 = 384^0$ mit $p_2 = 183{,}9$. Dann ergibt sich $A = 13410$. Daraus läßt sich Q nach Gleichung (7) für verschiedene Temperaturen T berechnen. Die Werte Q bedeuten jedoch noch nicht die Hydratationswärme, denn bei meinen Tensionsmessungen schließt sich an die Abspaltung des Wassers aus der selenigen Säure sogleich eine Verdampfung, die ebenfalls von einer bestimmten Wärmetönung begleitet ist; und zwar muß, da wir die Hydratationswärme für ein Mol berechnen, die Verdampfungswärme eines Mol Wasser in Abzug gebracht werden. Die Verdampfungswärme des Wassers ist von Regnault und Winkelmann[2]), bei 0^0 auch von Dieterici[3]), bestimmt worden. Für

[1]) Vergl. W. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie; 7. Aufl. 741.
[2]) Wied. Ann. 9. 237. (1880).
[3]) Wied. Ann. 37. 504 (1889)

vorliegenden Zweck wurden Mittelwerte verwendet, die durch graphische Interpolation namentlich unter Berücksichtigung des von Dieterici bei 0° festgestellten Wertes gewonnen waren.

In der folgenden Tabelle sind die mit Hilfe des Wertes A = 13410 für verschiedene Temperaturen berechneten Werte für Q, ferner die molekularen Verdampfungswärmen des Wassers bei den entsprechenden Temperaturen (W) und schließlich die durch Subtraktion beider Werte gewonnenen Hydratationswärmen (H) angegeben. Sie bilden eine fast geradlinig regelmäßig aufsteigende Kurve.

Natürlich können diese theoretischen Berechnungen schon deshalb keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben, weil die Konstante A bei Benutzung anderer p-Werte etwas andere Werte annimmt.

t	T	Q	W	H (= Q — W)
20°	293	14435,5	10562,4	3873,1
50°	323	14540,5	10263,6	4276,9
75°	348	14628,0	9968,4	4659,6
100°	373	14701,5	9644,4	5057,1

Experimentelle Bestimmung der Hydratationswärme der selenigen Säure.

Wenn man Selendioxyd in Wasser auflöst, so resultiert eine bestimmte Wärmetönung, die jedoch nicht einheitlicher Natur ist. Sie besteht aus der Hydratationswärme und der Lösungswärme der selenigen Säure. Diese letztere können wir auch wiederum direkt messen, indem wir wasserfreie selenige Säure in Wasser auflösen. Subtrahieren wir diese Lösungwärme von der Gesamtwärmetönung bei der Auflösung des Selendioxyds, so ergibt sich die Hydratationswärme der selenigen Säure. Dies wird auch aus den folgenden thermochemischen Gleichungen klar:

$$\mathrm{Se\,O_2} + \mathrm{aq} = \mathrm{H_2\,Se\,O_3 \cdot aq} + \mathrm{x\ cal}$$
$$\mathrm{H_2\,Se\,O_3} + \mathrm{aq} = \mathrm{H_2\,Se\,O_3 \cdot aq} + \mathrm{y\ cal}$$
$$\mathrm{Se\,O_2 - H_2\,Se\,O_3} + \mathrm{aq} = (\mathrm{x - y})\ \mathrm{cal}$$
$$\mathrm{Se\,O_2} + \mathrm{H_2\,O} = \mathrm{H_2\,Se\,O_3} + (\mathrm{x - y\ cal})$$

Die Wärmetönung bei Auflösung eines Stoffes berechnet sich nach der Formel

$$Q = \frac{n \cdot t \cdot M}{m},$$

wo n die Menge des als Lösungsmittel verwendeten Wassers in g, t die beim Auflösen beobachtete Temperaturdifferenz, M das Molekulargewicht des aufgelösten Stoffes und m das Gewicht desselben bedeutet. Die spezifische Wärme des Wassers und der entstehenden Lösung wurde, da es sich um eine verdünnte Lösung handelt, gleich 1 gesetzt. Das Atomgewicht des Selens wurde zu 79,1 angenommen.

Versuchsanordnung[1]). In ein weithalsiges Dewar'sches Gefäß, das einen Silberbelag besaß und oben verengt war, wurde eine bestimmte Menge destillierten Wassers von Zimmertemperatur mit Hilfe der Pipette gebracht, so daß das Gefäß etwa zu zwei Drittel gefüllt war. In das Gefäß tauchte ein besonders konstruierter Intensivrührer, der durch einen Heißluftmotor angetrieben wurde, und ein Beckmann'sches Thermometer, das 0,01 ° zeigte, so daß bis 0,001 ° geschätzt werden konnte. Nachdem sich unter fortwährendem Rühren eine konstante Temperatur eingestellt hatte, wurde eine bestimmte Menge Selendioxyd, bezw. seleniger Säure aus einem sehr schmalen Wägegläschen, das zurückgewogen wurde, hineingeschüttet und die Temperaturänderung während der Auflösung beobachtet. Die Auflösung war nach etwa drei Minuten beendet, nach welcher Zeit sich eine vorübergehend konstante Temperatur einstellte. Da sowohl Selendioxyd, als auch selenige Säure hygroskopische Stoffe sind, so ist darauf zu achten, daß möglichst wasserfreie Präparate hierzu verwendet werden.

In den folgenden Tabellen finden wir die beobachteten Wärmetönungen und die daraus berechneten molekularen Lösungswärmen des Selendioxyds und der selenigen Säure.

SeO_2 (m)	H_2O (n)	t	Q (= x)
1.5719	150	— 0.089 °	— 944.0
1.8648	150	— 0.100 °	— 894.1
2.1748	160	— 0.115 °	— 939.7
2.8978	165	— 0.148 °	— 936.3

H_2SeO_3 (m)	H_2O (n)	t	Q (= y)
2.3084	160	— 0.460 °	— 4116
2.5749	160	— 0.514 °	— 4123
2.5590	160	— 0.508 °	— 4102

Als mittlere Werte ergeben sich aus diesen Beobachtungen für die Lösungswärme des Selendioxyds — 928 cal, für die der selenigen Säure — 4114 cal. Die Hydratationswärme der selenigen Säure berechnet sich danach zu + 3192 cal, und wir erhalten die thermochemische Gleichung:

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3 + 3192 \text{ cal}$$

Diese experimentell gefundenen thermochemischen Werte gelten für Zimmertemperatur (20 °). Der entsprechende theoretisch berechnete Wert betrug für diese Temperatur 3873 cal.

J. Thomson[2]) gibt für die Lösungswärme der selenigen Säure den Wert — 918 cal an.

---

[1]) Eine genau entsprechende Versuchsanordnung ist jetzt auch von Ernest Anderson und H. A. Noyes, Journ. Phys. Chem. 17. 249 (1913) beschrieben und empfohlen worden. Meine Versuchsanordnung wurde bereits im Sommer 1912 benutzt.

[2]) Thermochemische Untersuchungen. Deutsch v. J. Traube, Stuttgart. 158 (1906).

Anwendung der Nernst'schen Formel auf die Tensionsmessungen.

Um die Abhängigkeit der Tension von der Temperatur durch eine Formel auszudrücken, bedient man sich mit sehr gutem Erfolge einer Formel, die sich aus der Nernst'schen Wärmetheorie ableitet und die folgende Form besitzt[1]):

$$\lg p = -\frac{A}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \lg T + B.$$

In dieser Gleichung sind die Konstanten A und B auszuwerten.

$$A = \frac{4{,}571 \cdot T_1 T_2}{T_2 - T_1}\left(1{,}75 \lg \frac{T_1}{T_2} + \lg \frac{p_2}{p_1}\right)$$

$$B = \lg p + \frac{A}{4{,}571 \cdot T} - 1{,}75 \lg T.$$

Bei der Anwendung dieser Formel auf die Tension der selenigen Säure zeigt sich jedoch, daß diese Konstanten A und B für verschiedene Temperaturintervalle ganz verschiedene Werte annehmen, und daß selbst das Mittel daraus bei der Berechnung einzelner Tensionswerte kaum befriedigende, mit den experimentellen Daten übereinstimmende Resultate liefert. Einige aus solchen mittleren Werten (A = 10 724, B = 3,8409) berechnete Tensionswerte sind bei der Tensionskurve durch das △-Zeichen angegeben.

Auch mit Hilfe der Formel $Q = A + 1{,}75\,RT$ läßt sich A berechnen. Q wird hier gleich der Summe der experimentell gefundenen Hydratationswärme und der Verdampfungswärme des Wassers bei 0° gesetzt. Aber auch mit den so gefundenen Werten (A = 12 419, B = 4,836) ist nichts anzufangen.

Ein Versuch, die erweiterte Nernst'sche Formel

$$\lg p = -\frac{A}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \lg T - \frac{B}{4{,}571} \cdot T + C,$$

wo

$$A = \frac{4{,}571 \cdot T_1 T_2 T_3}{T_3 - T_1}\left[\lg \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{1}{T_2 - T_1} - \lg \frac{p_3}{p_2} \cdot \frac{1}{T_3 - T_2} + 1{,}75 \left(\lg \frac{T_3}{T_2} \cdot \frac{1}{T_3 - T_2} - \lg \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{1}{T_2 - T_1}\right)\right],$$

$$-B = \frac{4{,}571}{T_2 - T_1}\left[\lg \frac{p_2}{p_1} - \frac{A}{4{,}571} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} - 1{,}75 \lg \frac{T_2}{T_1}\right],$$

$$C = \lg p + \frac{A}{4{,}571 \cdot T} - 1{,}75 \lg T + \frac{B}{4{,}571} T,$$

für diesen Fall in Anwendung zu bringen, scheiterte ebenfalls. Ob die Nernst'sche Formel hier in der vorliegenden Form mit drei Konstanten versagt, oder ob in meinen Messungen kleine Versuchsfehler enthalten sind, vermag ich noch nicht zu entscheiden. Eine genauere Wiederholung

[1]) Jahrb. Elektrochemie **13**, 151. (1906).

der Tensionsmessungen habe ich aber zur Behebung dieser Diskrepanz nicht durchgeführt, da es mir ja für meine Zwecke vollständig genügte, die Größe der Tension angenähert zu kennen.

Ein Vergleich der beobachteten und nach der Nernst'schen Formel berechneten Wärmetönungen wäre übrigens nicht möglich, wenn sich bei der Dehydratisierung der selenigen Säure neben dem Wasser auch etwas Selendioxyd verflüchtigt und verdampft. Es war daher noch zu bestimmen, wie groß die Tension des Selendioxyds ist.

Der Dampfdruck des Selendioxyds.

Zur Messung des Dampfdruckes des Selendioxyds wurde ein aus Hartglas gefertigtes Spiralmanometer verwendet, das nach dem Prinzip des Ladenburg-Lehmann'schen Manometers[1]) konstruiert war. Es besteht im wesentlichen aus einer Glasspirale, die aus einer flachen Kapillare gedreht wird, deren innerer Teil mit dem Verdampfungsgefäß kommuniziert. An das geschlossene Ende der Spirale ist ein feiner Glasstab angeschmolzen, der am unteren Ende einen Spiegel trägt, dessen Drehung mit Fernrohr und Skala verfolgt werden kann. Die Spirale samt Glasstab und Spiegel ist in ein Mantelgefäß eingeschlossen, in welchem der Luftdruck vermittelst eines seitlichen Ansatzrohres beliebig geändert werden kann. Statt nämlich die Drehungswinkel in Drucken zu eichen, zieht man vor, sie jedesmal durch Änderung des äußeren Druckes wieder auf den Nullpunkt einzustellen. Der äußere Druck, der dann dem Dampfdruck innerhalb der Spirale entspricht, wird direkt am Barometer mit Hilfe des Kathetometers abgelesen. Wachsender Dampfdruck im Innern dreht die Spirale auf, zunehmender Luftdruck außen im Mantelgefäß dreht sie zusammen. Die Druckempfindlichkeit der Spirale wächst mit der Anzahl der Windungen, mit ihrer abnehmenden Wandstärke und mit der Abweichung ihres Querschnittes von der Kreisform. Der hier verwendete Apparat ließ Drucke von der Größenordnung $^1/_4$ mm ziemlich gut messen. Während des Versuches stand der obere Teil des Mantelgefäßes mit der ganzen Spirale, sowie auch das Verdampfungsgefäß in einem Heißluftthermostaten, dessen Temperatur mittels eines Thermoregulators bis auf 0,5° konstant gehalten werden konnte.

Da auch zunehmende Temperatur allein ein Aufrollen der Spirale bewirkt, mußte vorher die Abhängigkeit der Spiegeldrehung von der Temperatur untersucht werden. Der Apparat wurde offen im Thermostaten erhitzt, und es wurde bei verschiedenen konstanten Temperaturen die Spiegeldrehung messend verfolgt. Bis 300° war keine Veränderung der Spiegellage wahrzunehmen, von da ab aber zeigte sich eine sehr starke Drehung, die beim Abkühlen nicht zurückging. Bei nochmaligem Erhitzen drehte sich der Spiegel noch um den fünften Teil des vorigen Winkels

[1]) Vergl. auch Johnson, Z. f. phys. Ch. **61**, 457. (1907).

weiter. Diese Tatsache ließ den Gedanken aufkommen, daß durch das Erhitzen zunächst die inneren Spannungen in der Glasspirale ausgeglichen würden, so daß also bei genügend langem Erhitzen die Spiegeldrehung von der Temperatur unabhängig würde. Diese Hoffnung erfüllte sich jedoch nicht. Vielmehr zeigte sich noch bei viel späteren Versuchen, wo Verdampfungsgefäß und Spirale evakuiert waren, eine ziemlich unregelmäßige Spiegeldrehung, die in Rechnung gezogen werden mußte. Auf die sehr schlecht kontrollierbare Abhängigkeit der Spiegeldrehung von der Temperatur bei Spiralmanometern haben neuerdings auch G. Preuner und J. Brockmöller[1]) hingewiesen. Sie suchen den daraus entstehenden Fehler dadurch zu vermeiden, daß sie Verdampfungsgefäß und Mantelgefäß mit Spirale in je einem elektrischen Ofen gesondert erhitzen und zwar derart, daß das letztere auf konstanter Temperatur gehalten wird, die höher sein muß als diejenige, bei der der Dampfdruck des zu untersuchenden Körpers Atmosphärendruck erreicht. F. M. G. Johnson[2]) dürfte also mit seiner Behauptung, daß die Spiegeldrehung eine geradlinige Funktion der Temperatur sei, kaum im Recht sein, ausgenommen für gewisse kleinere Temperaturintervalle.

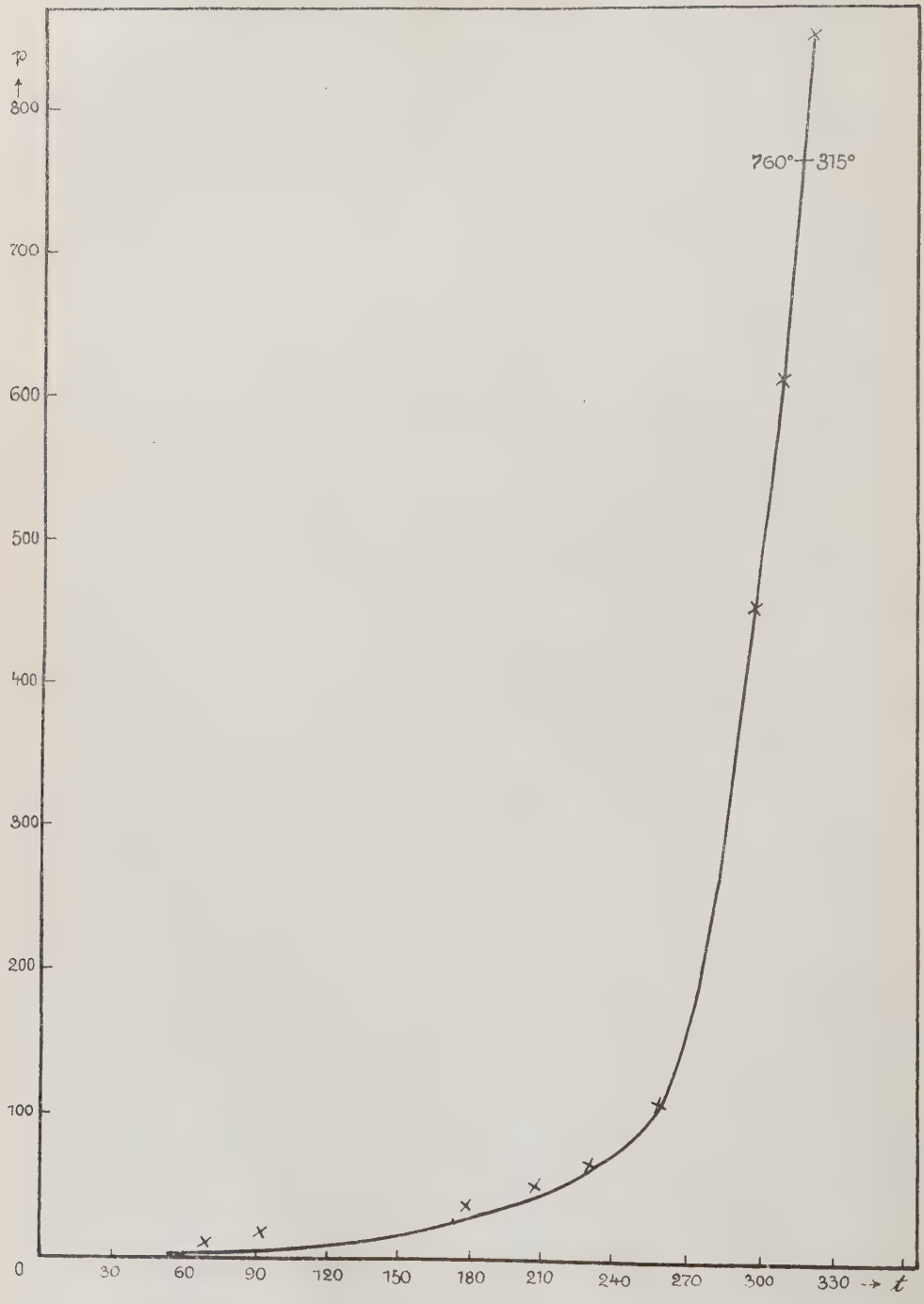
Zur Dampfdruckmessung wurde reines trockenes Selendioxyd nach sorgfältigem Trocknen des ganzen Apparates in das Verdampfungsgefäß gebracht, das nach dem Evakuieren mit der Quecksilberluftpumpe abgeschmolzen wurde.

An diesem so hergerichteten Apparate wurde zunächst die Prüfung auf seine Druckempfindlichkeit vorgenommen, d. h. es war festzustellen, wieviel mm Quecksilberdruck einem mm der Skala entsprechen. Die Empfindlichkeit läßt sich natürlich durch Weiterrücken des Fernrohrs mitsamt der Skala noch steigern. Bei unserem Versuche betrug die Entfernung von Spiegel und Skala ca 2 Meter. Die Eichung wurde derart vorgenommen, daß der Druck im Mantelgefäß allmählich vermindert wurde. Es stellte sich dabei heraus, daß 1 mm der Skala 2,7 mm Quecksilberdruck entsprechen. Da die Skala auf 0,1 mm ablesbar ist, so lassen sich — wie schon erwähnt — Drucke bis zu $^1/_4$ mm noch gut messen.

In der folgenden Tabelle sind die beim ersten Versuch gemessenen Dampfdrucke wiedergegeben. Bei einem zweiten Versuche wurden bei niederen Temperaturen viel zu hohe Drucke gefunden, was seinen Grund möglicherweise in einem geringen Feuchtigkeitsgehalt des Selendioxyds oder vielleicht auch der Spirale hatte, die vorher gewaschen worden war und schwer zu trocknen ist. Bei höheren Temperaturen, wo sich der Dampfdruck der geringen Feuchtigkeitsmenge verhältnismäßig nicht so bemerkbar macht, findet eine starke Annäherung der Werte an die beim

[1]) Z. f. phys. Ch. **81**. 129. (1912).
[2]) Z. f. phys. Ch. **61**. 457. (1907).

Dampfdruckkurve des Selendioxyds.



ersten Versuche gefundenen statt. Die angegebenen Zahlen machen natürlich keinen Anspruch auf große Genauigkeit, die mit einem Spiralmanometer in dieser einfachen Form wohl überhaupt schwer zu erreichen ist. Für meinen Zweck sind sie jedoch vollkommen ausreichend, da sie deutlich genug erkennen lassen, bei welcher Temperatur eine merkliche Flüchtigkeit des Selendioxyds beginnt und in welchem Maße sie sich mit wachsender Temperatur steigert. Wie die nach den angegebenen Werten gezeichnete Kurve erkennen läßt, liegt der „Sublimationspunkt" des Selendioxyds, wo also sein Dampfdruck Atmosphärendruck erreicht, bei etwa 315°. Bisher war nur bekannt, daß er unterhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure liegt[1]).

Eine späterhin mit dem Tensimeter ausgeführte Dampfdruckmessung des Selendioxyds bei niederen Temperaturen bis 88° gab ähnliche Werte wie die angegebenen und eine sehr gleichmäßige Kurve, die sich asymptotisch der Tensionskurve nähert. Dieser letzten Messung ist mit Sicherheit zu entnehmen, daß das Selendioxyd unterhalb 50° bestimmt keinen meßbaren Dampfdruck besitzt, denn bei 48° wurden noch 0 mm, bei 53° erst 1 mm Druck gemessen.

t	p	t	p	t	p	t	p	t	p
20	0	84	17,0	124	25,5	210	54,0	299	450,6
70	12,5	94	20,2	181	39,0	232	67,8	311	610,9
72	14,5	109	22,0	199	40,6	260	112,7	320	849,0

Der Dampfdruck des Selens.

Um festzustellen, ob beim Trocknen des Selens ein Verlust eintreten kann, war es nötig, auch dessen Dampfdruck zu bestimmen, obwohl vorauszusehen war, daß er bei den niedrigen Temperaturen, die zum Trocknen des Selens ausreichen, kaum meßbar sein werde, jedenfalls aber praktisch zu vernachlässigen sein dürfte.

Das Verfahren des H. Gruener[2]) bei der Messung des Dampfdruckes von Schwefel bei niederen Temperaturen anwendet, erscheint wegen der sehr primitiven Apparatur nicht einwandfrei, worauf auch O. Ruff und H. Graf[3]) aufmerksam gemacht haben. Der bei der folgenden Untersuchung benutzte Apparat ist im Prinzip nach der von O. Ruff und H. Graf[4]) zur Dampfdruckmessung von Schwefel bei 78—210° verwendeten Apparatur konstruiert worden. Statt der sieben aneinander geschmolzenen Waschflaschen, in denen sich der Schwefel befand, begnügte ich mich mit zwei aneinander geschmolzenen U-Röhren mit seitlichen Ansatzstücken, die gekörntes, metallisches Selen (zusammen mit kleinen Glasröhrchen) ent-

[1]) Vergl. Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, Bd. X. 604.
[2]) Z. f. anorg. Ch. **56**. 145. (1907); Jahrb. Elektroch. **14**. 89. (1907).
[3]) Z. f. anorg. Ch. **58**. 209. (1907); Jahrb. Elektroch. **14**. 90. (1907).
[4]) Berl. Ber. **40**. 4199. (1907).

hielten. Der obere Teil war mit Glaswolle abgeschlossen, um zu verhindern, daß Selenstäubchen mitgerissen würden. Der eine seitliche Ansatz endete in einem feinen, gasdichten Glasschliff, an den ein Kontroll-U-Rohr, das etwas kleiner und ebenso beschickt war wie die beiden anderen, angeschlossen war. An dieses Kontroll-U-Rohr wurde, ebenfalls durch einen sehr feinen Glasschliff, eine Kühlschlange angesetzt, die in einem Dewar'schen Gefäß durch Eiswasser auf 0 ° gehalten wurde. Die drei U-Rohre mitsamt den beiden Schliffen — also auch das eine Ende der Kühlschlange — standen, vollständig mit Öl bedeckt, in einem heizbaren Paraffinölbad. Die Glasschliffe wurden durch je zwei Metallfedern dicht gehalten.

Das Prinzip der Dampfdruckmessung ist hier folgendes: Über das gekörnte, trockene Selen, das in der metallischen, kristallinischen Modifikation vorlag (man erhält sie durch mehrere Stunden langes Erhitzen des geschmolzenen und wieder erstarrten Selens auf über 100 °), werden bei konstanter Temperatur bestimmte große Mengen eines indifferenten Gases so langsam geleitet, daß das Gas sich mit Selendampf vollkommen sättigen kann. In dem hier beschriebenen Apparate soll die Sättigung bereits in den ersten beiden U-Röhren stattfinden, so daß durch das Kontroll-U-Rohr nur gesättigte Dämpfe gehen, dieses also sein Gewicht konstant beibehalten soll, was durch die Wägung nachzuweisen ist. Der Selendampf wird sodann in einer geeigneten Kühlvorrichtung zur Kondensation gebracht und das darin abgeschiedene Selen gewogen. Vor dem Versuch wurde der Apparat sorgfältig getrocknet, indem längere Zeit trockene Luft unter gleichzeitigem Erwärmen des Apparates über 100 ° hindurchgeschickt wurde. Dann kam der Apparat in das Ölbad, das bis zu einer bestimmten Temperatur, die dann während der Dauer des Versuches konstant gehalten wurde, erwärmt wurde. Als indifferentes Gas wurde Kohlensäure verwendet, die einem Gasometer entnommen wurde. Sie wurde durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Es wurde für einen möglichst gleichmäßigen Gasstrom Sorge getragen.

Der Dampfdruck wird berechnet nach der Formel [1])

$$p = B \cdot \frac{D}{K + D},$$

wo B den mittleren Barometerstand während des Versuches, D das verflüchtigte Selen in Molen (wobei die Molekularformel Se_2 zur Berechnung verwendet wird) und K die Menge der durch den Apparat geschickten Kohlensäure in Molen bedeutet. Ihre Anwendung hat zur Voraussetzung, daß die verschiedenen in ihr auftretenden Molekülarten unter gleichen Bedingungen gleich große Volumina erfüllen, insbesondere auch, daß das gasförmige Selenmolekül wirklich einer Formel entspricht, die im Mittel

[1]) Vergl. Ruff und Graf, Berl. Ber. **40**. 4203. (1907).

auf Se_2 paßt. Die Molekelgröße des gasförmigen Selens dicht über seinem Siedepunkte bei Atmosphärendruck liegt nahe bei Se_8, nähert sich mit steigender Temperatur Se_2 und wird bei 2070 ° [1]) noch kleiner. Indessen ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Molekelgröße des Selens unter den vorliegenden Verhältnissen gleich Se_8 oder noch größer ist. Denn bei den außerordentlich geringen Dampfdrucken, die bei meinen Versuchsbedingungen vorlagen, werden die Selenmolekeln weitgehend dissoziiert, wie die entsprechenden Versuche beim Schwefel erwiesen haben. Es dürfte daher richtiger sein, der gasförmigen Selenmolekel die Formel Se_2 als Se_8 zuzuerteilen [2]).

Es wurde ein Versuch bei 200 ° ausgeführt unterhalb des Schmelzpunktes des Selens, der bei 217 ° liegt, und ein Versuch, bei dem die Temperatur über den Schmelzpunkt bis 230 ° gesteigert wurde. Das verflüchtigte Selen setzte sich als roter Beschlag schon oberhalb der eigentlichen Kühlschlange fest. Es ging beim nachherigen Trocknen der Spirale von selbst in die schwarze Modifikation über. Die Kontroll-U-Röhre zeigte, wie zu erwarten war, nach dem Versuch keinen Gewichtsverlust.

Versuchs-Temp.	B	Versuchs-Dauer in Stdn.	CO_2 in Litern	CO_2 in g	K	Se in g	D	p
200 °	758	8	6	15.714	0.3572	0.0018	0.00001138	0.02415
230 °	757	5	6	15.714	0.3572	0.0023	0.00001453	0.03080

Die hier festgestellten Dampfdrucke zeigen einen so geringen Wert, daß sie praktisch nicht in Frage kommen. In der Tat konnte späterhin pulverförmiges Selen durch Darüberleiten trockener Luft bei einer Temperatur von zirka 170 ° wiederholt stundenlang getrocknet werden, ohne daß ein Gewichtsverlust eintrat.

Für höhere Temperaturen ist der Dampfdruck des Selens kürzlich von G. Preuner und J. Brockmöller [3]) mit Hilfe eines Spiralmanometers aus Quarzglas gemessen worden. Der niedrigste von ihnen beobachtete Gasdruck ist 3 mm bei 390 °, was mit meinen Messungen gut überein stimmt.

Über die Löslichkeit des Selens in Wasser.

Um sicher zu sein, daß beim Auswaschen des durch Reduktion gewonnenen Selens kein Material verloren geht, wurde das Selen auf seine Löslichkeit in Wasser untersucht. Dies geschah in der Weise, daß man durch einen Neubauer-Platintiegel, in dem sich etwas pulverförmiges Selen befand, mehrmals bestimmte Mengen heißen Wassers langsam hindurchsaugte.

---

[1]) Vergl. Wartenberg, Jahrb. Elektroch. **14**. 226. (1907).

[2]) Vergl. die Bemerkung von Jul. Meyer zu den analogen Dampfdruckbestimmungen beim Schwefel im Jahrb. Elektroch. **14**. 90. (1907).

[3]) Z. f. phys. Ch. **81**. 129. (1912).

Zunächst wurde festgestellt, ob der Neubauertiegel dem Waschen mit heißem Wasser gegenüber gewichtskonstant blieb. Da der Tiegel vorher zu einer Baryumanalyse verwendet worden war, mußte er erst, um die letzten Reste von Baryumsulfat, das in heißem Wasser in geringem Maße löslich ist, herauszulösen, mit heißer konz. Schwefelsäure und dann mit viel Wasser gewaschen werden. Er wurde stets im Anilinbad bei zirka 170° getrocknet. Es ergab sich für das Gewicht des Tiegels 27,48060 g; nach Waschen mit 300 ccm heißen Wassers zeigte er dasselbe Gewicht 27,48060 g. Mit Selen wog er 28,04112 g. Beim Waschen mit 300 ccm heißen Wassers trat eine Gewichtsabnahme von 0,00026 auf, dann bei Wiederholung mit derselben Menge Wassers eine solche von 0,00015 g. Die Gewichtsabnahmen sind durch geringe, wasserlösliche Verunreinigungen zu erklären; denn von da ab blieb bei wiederholtem Waschen mit viermal 300 ccm das Gewicht des Tiegels samt Selen konstant. Das Selen ist also in Wasser vollkommen unlöslich.

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Selens.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, durch quantitative Überführung reinen Selens in absolut wasserfreies Selendioxyd das Verhältnis der Gewichtsmengen dieser beiden Stoffe zu bestimmen, und zur Kontrolle das erhaltene Dioxyd wiederum quantitativ zu reinem Selen zu reduzieren. Hier bot zunächst namentlich der erste Teil, die quantitative Durchführung der Oxydation des Selens zu Selendioxyd, große Schwierigkeiten. Die Reindarstellung des Selens und das Trocknen einer gewogenen Menge unter Wahrung der Gewichtskonstanz war, dank des praktisch zu vernachlässigenden Dampfdruckes des Selens bei der für das Trocknen in Betracht kommenden Temperatur, leicht auszuführen. Dagegen bedeutet das Trocknen des Selendioxyds, das ursprünglich nach der alten, bewährten Methode durch Oxydation des Selens mit Salpetersäure und Dehydration der so erhaltenen selenigen Säure durch mehrfaches Umsublimieren gewonnen wurde, eine vollkommene Unmöglichkeit, wenn Verluste vermieden werden sollen. Bei Zimmertemperatur ist die Tension der selenigen Säure verschwindend klein, und das Selendioxyd erscheint demnach hygroskopisch. Bei höheren Temperaturen kann zwar eine Wasserabspaltung aus der selenigen Säure bewirkt werden. Soll die Umwandlung der selenigen Säure in Selendioxyd aber in meßbarer Zeit erfolgen, so muß die Temperatur so hoch gesteigert werden, daß sich auch das Dioxyd zu verflüchtigen beginnt. Völlig eine Gewichtskonstanz bei mehrmaligem Trocknen erreichen zu wollen, wäre ein ganz nutzloses Beginnen. Es war darum nötig, das sich verflüchtigende Selendioxyd aufzufangen und dessen Menge genau zu bestimmen. Man könnte zunächst daran denken, es in wässriger Lösung wieder zu reduzieren und die erhaltene Selenmenge von der

ursprünglich verwendeten in Abrechnung zu bringen. Ganz abgesehen davon, daß bei einer so äußerst geringen Substanzmenge der Analysenfehler nicht unbedeutend sein würde, ja eine Analyse bei so großer Verdünnung überhaupt schwer durchführbar ist, so ist dieser Weg auch schon deshalb zu verwerfen, weil man beim endgültigen Trocknen des Selendioxyds eine Wasservorlage wegen seiner großen Hygroskopizität nicht verwenden darf. Und aus einer Lösung von so winzigen Mengen Selendioxyd in konz. Schwefelsäure dieses analytisch-gravimetrisch zu bestimmen, dürfte kaum möglich sein. Handelte es sich doch gewöhnlich nur um Mengen von 0,00030—0.00040 g. Es war deswegen notwendig, wollte man mit dieser Methode zum Ziele gelangen, eine Möglichkeit aufzufinden, das verflüchtigte Selendioxyd kolorimetrisch quantitativ sowohl in Wasser als auch in konz. Schwefelsäure zu schätzen. Es gelang mir auch, zwei derartige Methoden aufzufinden, die diesen Forderungen genügten. Da es aber zunächst an einem Kolorimeter fehlte — das reichlich zwei Monate auf sich warten ließ — andrerseits die Schätzung mit dem bloßen Auge für den vorliegenden Zweck nicht genau genug war, so mußte schon aus diesem Grunde mein Bestreben darauf gerichtet sein, womöglich eine Methode zur trockenen Oxydation des Selens ausfindig zu machen. Mitbestimmend für das Aufgeben dieser ersten Methode waren auch die mannigfachen technischen Schwierigkeiten und vor allem die Ungewißheit, ob es überhaupt möglich ist, hierbei wirklich trockenes und absolut reines Dioxyd zu erhalten. Wenn aber erst dieser Zweifel berechtigt war, so wurde auch die zweite Ergänzungs- und Kontrollbestimmung — nämlich die Reduktion zu Selen — hinfällig, selbst dann, wenn unter Mitberechnung des geschätzten Selendioxyds dieselbe Menge Selen resultierte. — Nachdem Oxydationsversuche mit trockenem Sauerstoff und mit Ozon nicht recht befriedigend ausgefallen waren, wurde ein geradezu ideales Oxydationsmittel im Stickstofftetroxydgas gefunden, mit dem schließlich unter Anwendung geeigneter Apparaturen mit leichter Mühe ohne besondere technische Schwierigkeiten einwandfreie quantitative Oxydationen ausgeführt werden konnten. Die Reduktion des so erhaltenen reinen Selendioxyds bot dann keine prinzipiellen Schwierigkeiten mehr.

I. Methode.

Oxydation mit Salpetersäure.

Obwohl die erste Methode der Oxydation des Selens zu Selendioxyd nicht zu dem gewünschten Ziele führte, soll sie hier dennoch beschrieben werden, weil bei ihrer Ausarbeitung eine Anzahl von Beobachtungen gemacht wurden, die mir dann bei der zuletzt gewählten Methode von großem Nutzen waren. Außerdem wurden hierbei zwei Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen seleniger Säure ausgearbeitet, die von allgemeinem nteresse sind.

Reindarstellung der Materialien. Im Verlaufe dieser ersten Methode waren an Chemikalien erforderlich: Selen, Salpetersäure, Salzsäure, Wasser und Hydrazinhydrat.

Reinigung des Selens. Eine größere Menge käuflichen gefällten Selens (von C. A. F. Kahlbaum) wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit reiner konz. Salpetersäure oxydiert, die Lösung der selenigen Säure auf dem Sandbade zur Trockne eingedampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert, dann wieder zur Trockne eingedampft und der feste Rückstand aus einem großen Porzellantiegel in ein darüber gestülptes Becherglas auf dem Sandbade sublimiert. Das aus losen Kristallen bestehende Selendioxyd, nicht aber die an der Glaswand sitzende glasige Kruste, wurde in Wasser gelöst und, wenn nötig, noch filtriert. Die so erhaltene selenige Säure wurde bei Wasserbadtemperatur zu Selen reduziert, wobei darauf zu achten war, daß dasselbe in fein verteilter Form, nicht zu Klumpen oder Krusten zusammengebacken, ausfiel. Als Reduktionsmittel dienten 1) schweflige Säure, 2) Hydrazinsulfat, 3) Hydroxylaminchlorhydrat. Das erhaltene Selen wurde filtriert, mehrere Male mit heißem Wasser dekantiert und so lange gewaschen, bis bei 1) und 2) die Schwefelsäurereaktion, bei 3) die Salzsäurereaktion nicht mehr eintrat. Der Selenschlamm wurde dann in eine Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbade getrocknet. Von jedem dieser drei Präparate wurde die Hälfte nochmals mit Salpetersäure oxydiert, eingedampft, sublimiert und mit dem entsprechenden Reduktionsmittel reduziert, zuletzt wie vorhin gut ausgewaschen und getrocknet. Auf diese Weise wurden drei neue Präparate von möglicherweise höherem Reinheitsgrade erhalten. Von einer Destillation das Selens im Vakuum, die zur Reinigung häufig empfohlen und angewendet wird, wurde abgesehen, da das Umsublimieren des Dioxyds doch wohl dieselbe Gewähr für Reinheit gibt. — Das so erhaltene Selen ist ein graublaues bis schwarzes kristallinisches, lockeres Pulver, das bei der Oxydation durch Salpetersäure sich zu einer klaren Lösung auflöst, die beim Eindampfen einen rein weißen Rückstand hinterläßt.

Prüfung der Salpetersäure auf Reinheit. Beim Eindampfen von 10 ccm reiner konz. Salpetersäure in einem Platintiegel im Luftbad bei etwa 200° wurden 0.00064 g Rückstand gefunden, der sich nach dem Glühen des Tiegels auf 0.00013 g reduzierte. Die Salpetersäure wurde daher aus einer Glasretorte ohne Anwendung von Kork oder Gummi direkt in einen langhalsigen Kolben, der mit fließendem Wasser gekühlt wurde, überdestilliert. Davon wurden wieder 10 ccm wie vorhin abgedampft, wobei ein Rückstand von 0.00068 g erhalten wurde. Nach dem Glühen betrug er nur noch 0.00017 g. — Salpetersäure, die aus Platingefäßen destilliert war, zeigte einen noch weit größeren Rückstand. Beim Eindampfen von 10 ccm nahm der Platintiegel 0.00228 g zu. Die Destillation von Salpetersäure unter Benutzung von Platingeräten bedeutet also eine Verschlechterung des Materials. Dies wird

häufig nicht genügend berücksichtigt, wie z. B. eine Arbeit von Baxter[1]) über das Atomgewicht des Phosphors lehrt, wo Salpeteräure dadurch „gereinigt" wurde, daß man sie durch ein Platinrohr destillierte, ohne sie auf einen möglichen Rückstand zu prüfen. — Nun wurde ein Versuch gemacht, die Salpetersäure aus Quarzgefäßen zu destillieren. 10 ccm davon, im Platintiegel eingedampft, gaben noch 0.00026 g Rückstand. Da es ausgeschlossen schien, daß Quarz von Salpetersäure in wägbarer Form aufgelöst würde, so lag der Schluß nahe, daß das Platin von der Salpetersäure, die übrigens keine Spur Salzsäure enthielt, angegriffen werde. Darauf deutet ja auch der bei der aus Platin destillierten Salpetersäure erhaltene Rückstand hin. In der Tat war beim Eindampfen von 10 ccm der aus Quarz destillierten Salpetersäure in einem Quarztiegel nicht der geringste Rückstand wägbar nachzuweisen, während dieselbe Menge aus Platin destillierter Salpetersäure dabei noch 0.00124 g Rückstand hinterließ. Dies beweist, daß auch der Platintiegel selbst von der Salpetersäure angegriffen wird. — Um nun zu sehen, ob diese endgültig reine Salpetersäure, die in einem Quarzgefäß aufzubewahren ist, auch in dem später bei der Oxydation zur Verwendung kommenden Hartglasgefäß beim Eindampfen keine Gewichtszunahme (durch Veränderung des Glases) hervorruft, wurden in diesem 5 ccm davon abgedampft. Das vorher blanke Gefäß zeigte nach dem Trocknen bei 180° am Boden kleine matte Kreise. Die Gewichtszunahme betrug 0.00005 g. Da bei den späteren Versuchen jedoch gewöhnlich 2 ccm verwendet wurden, die übrigens sofort zur Oxydation verbraucht wurden, so war dieser Fehler gegebenenfalls zu vernachlässigen.

Die Salzsäure, von der verhältnismäßig nur sehr wenig gebraucht wurde, wurde ebenfalls aus Quarzgefäßen destilliert, ebenso das Wasser.

Prüfung des Hydrazinhydrates auf Reinheit. Das Hydrazinhydrat war als etwa 90 % Lösung von Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, bezogen und stellte eine wasserklare Flüssigkeit dar. 5 ccm einer etwa 50 % Lösung wurden bei 160° im Platintiegel eingedampft. Der Rückstand betrug 0.00031 g. Weitere 5 ccm, in demselben Tiegel eingedampft, erhöhten das Gewicht des Gesamtrückstandes auf 0.00062 g. Nach dem Glühen des Tiegels wurden noch 0.00031 g Rückstand gewogen. — Um das Hydrazinhydrat zu reinigen, wurde es aus Platingefäßen destilliert. Das Destillat, welches eine Menge kleiner Stickstoffbläschen enthielt, die von einer teilweisen Zersetzung des Hydrazins herrührten und die sich bald an den Wänden absetzten, wurde in einem Silbergefäß aufbewahrt, das in einem Natronkalkexsikkator stand, da das Hydrazin Kohlensäure aus der Luft anzieht. Dieses Hydrazinhydrat war vollkommen rückstandfrei. Sowohl Platintiegel als auch Hartglasgefäß zeigten nach dem Abdampfen einiger ccm hiervon nicht die geringste Gewichtszunahme.

[1]) Z. f. anorg. Ch. **80**. 186. (1913).

Die Apparatur und der Verlauf der Oxydation und Reduktion.

Bei einer jeden Atomgewichtsbestimmung ist es von Vorteil, wenn man Umgießen, Filtrieren usw. vermeiden und die vorzunehmenden Umsetzungen in einem und demselben Gefäß ausführen kann. Dies war in dem vorliegenden Falle nicht allzu schwer zu erreichen. Es wurde ein Hartglasgefäß hierzu verwendet, das die Form eines beim Kegelspiel verwendeten Kegels hatte. An dieses Gefäß war oben ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr angeschliffen, das seinerseits durch einen Schliff mit einem Dreiwegehahn in Verbindung stand, der es ermöglichte, abwechselnd ein Vakuum in dem Gefäß herzustellen oder es mit trockener Luft zu füllen. Die Luft wurde durch Chlorcalcium und konz. Schwefelsäure getrocknet. Von der Verwendung von Phosphorpentoxyd wurde abgesehen, da es nicht ganz rein war und gelegentlich ein reduzierendes Gas entwickelte, das beim Trocknen des Selendioxyds mit der darüber gefüllten Luft eine geringe Reduktion desselben bewirkte, welche durch schwache Rotfärbung kenntlich wurde. Wahrscheinlich hatten wir es mit Phosphorwasserstoff zu tun. — Beim Trocknen des leeren und des mit Selen beschickten Gefäßes wurde zwischen Glashahn und Wasserstrahlpumpe ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet. Beim Abdampfen des Wassers und der überschüssigen Salpetersäure, bezw. des überschüssigen Hydrazinhydrats wurde ein mit Wasser beschicktes Absorbiergefäß (nach Art des bei Verbrennungen benutzten Kaliapparates) mit dem Glashahn durch Schliff verbunden. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit wurde beim endgültigen Trocknen des Selendioxyds ein mit konz. Schwefelsäure beschicktes Absorbiergefäß verwendet. Die Verbindungen müssen durch Glasschliffe hergestellt werden, weil sowohl Salpetersäure als auch Hydrazinhydrat Gummischlauch angreifen, wodurch die Vorlageflüssigkeit trübe und für die Schätzungsreaktionen untauglich wird. — Um feststellen zu können, ob in diesen Vorlagen kleine Mengen verflüchtigten Selendioxyds sich befinden, war es von Wichtigkeit, eine möglichst empfindliche Reaktion auf selenige Säure ausfindig zu machen. Es gelang, zwei solcher Reaktionen, von denen die letztere den unbedingten Vorzug verdient, aufzufinden und ihre Empfindlichkeit quantitativ festzustellen.

I. Über den quantitativen Nachweis geringer Mengen seleniger Säure in wässriger Lösung und von Selendioxyd in konz. Schwefelsäure mittels Natriumhydrosulfit[1]).

Das als kräftiges Reduktionsmittel bekannte Natriumhydrosulfit, das auch Donald R. Staddon[2]) zum Nachweis sehr geringer Mengen von Arsen und Antimon benutzt hat, ist imstande, auch aus einer sehr verdünnten

[1]) Bereits ausführlicher veröffentlicht in Z. f. analyt. Ch.

[2]) Chem. News **106**, 199. (1912).

Lösung von seleniger Säure kolloïdales Selen auszuscheiden, welches der Lösung eine intensive rote Farbe verleiht, wie schon Jul. Meyer[1]), später auch O. Brunck[2]) gefunden haben. Doch ist der Grad der Empfindlichkeit dieser Reaktion, sowie die Möglichkeit, bei sehr verdünnten Lösungen den Grad der Verdünnung mit Hilfe dieser Reaktion quantitativ festzustellen, bisher nicht untersucht worden. Zunächst ist zu beachten, daß auch schwache Säuren, ja sogar schon der Sauerstoff der Luft, an sich aus Natriumhydrosulfit die hydroschweflige Säure, die gelb bis orangegelb gefärbt ist, in Freiheit setzen. Deshalb ist es nötig, um sich in der Beobachtung namentlich sehr geringer Mengen seleniger Säure nicht zu täuschen, die hydroschweflige Säure nachher wieder zu neutralisieren, was am besten mit Soda geschieht. Die Soda darf nicht vorher zur selenigen Säure zugesetzt werden, weil diese sonst neutralisiert wird und durch Natriumhydrosulfit nicht mehr reduziert werden kann. Um die zu untersuchenden Lösungen nicht noch mehr zu verdünnen, wurden sowohl das Natriumhydrosulfit, das in wässriger Lösung ohnehin nicht beständig ist, als auch die Soda stets in fester Form zu den Lösungen hinzugefügt. Das Hydrosulfit bildet durch Aufnahme von Sauerstoff saure Sulfite und saure Sulfate, die dann aus dem neutralen Hydrosulfit die hydroschweflige Säure freimachen:

$$Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = NaHSO_3 + NaHSO_4,$$
$$Na_2S_2O_4 + NaHSO_3 + NaHSO_4 = H_2S_2O_4 + Na_2SO_3 + Na_2SO_4.$$

Zur Empfindlichkeitsprüfung wurden zuerst reine wässrige Lösungen von seleniger Säure mit 0.1, 0.02, 0.01, 0.005, 0.002 % SeO_2 angewendet. Je 1 ccm dieser Lösungen wurde mit ca 0.1 g $Na_2S_2O_4$ versetzt und geschüttelt, dann etwas feste Soda zugegeben. In den ersten drei Lösungen trat eine deutlich sichtbare Ausscheidung von rotem kolloïdalem Selen ein, die also 0.001, 0.0002 und 0.0001 g SeO_2 entsprach. Die vierte Lösung mit 0.00005 g SeO_2 zeigte noch eine schwach gelbliche bis orangegelbe Färbung, während bei der letzten Lösung kaum eine Färbung zu bemerken war. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion liegt also in der 0.005 % Lösung. Einigermaßen starke Mineralsäuren stören diese Reaktion insofern, als sie das Natriumhydrosulfit unter Ausscheidung weißen Schwefels zersetzen. Zwar erhält man bei Gegenwart von seleniger Säure stets eine gelbliche bis gelbe Mischung, doch ist es weit vorteilhafter, die Hauptmenge der freien Mineralsäure vorher durch Soda abzustumpfen. Hat man aber dabei den Neutralisationspunkt erreicht oder gar überschritten, so säuert man wieder schwach an. Dies mußte hier erwähnt werden, weil man in der ersten Vorlage eine salpetersaure Lösung von unbekannter Konzentration vor sich hat. Die Vorlage mit dem überschüssigen Hydrazin-

---

1) Z. f. anorg. Ch. **34** 51. (1903).
2) Lieb. Ann. **336**. 281. (1904).

hydrat muß ebenfalls schwach angesäuert werden, ehe man die Reaktion vornimmt, die hier wohl meist überflüssig sein wird. Die salpetersaure Lösung einzudampfen, um die Salpetersäure zu verjagen, empfiehlt sich nicht, weil hierbei auch etwas Selendioxyd sich mit verflüchtigen kann. Aus demselben Grunde ist auch das Einengen zu verdünnter Lösungen von seleniger Säure nicht recht ratsam. Auf jeden Fall ist aber das Eindampfen zur Trockene streng zu vermeiden und auch das Einengen nur auf dem Wasserbade vorzunehmen, wobei die Bildung von Randkrusten verhindert werden muß. Denn während sich, wie einige Versuche zeigten, aus der Lösung selbst kein Selendioxyd verflüchtigt, ist der Dampfdruck des trockenen Selendioxyds oder der selenigen Säure bei Wasserbadtemperatur bereits so groß, daß merkliche Verluste entstehen können. — Die Reaktion wird in der Kälte ausgeführt, da sich beim Erwärmen der Niederschlag zu kleinen Flocken zusammenballt, die bald schwarz werden und kaum noch sichtbar sind.

Die Beobachtung, daß bei Gegenwart geringer Mengen seleniger Säure in stärker konzentrierten Mineralsäuren der sonst reinweiß ausgeschiedene Schwefel beim Natriumhydrosulfit durch das ausgeschiedene Selen gelb erscheint, bot der Hoffnung Raum, daß sich in dieser Weise auch in konz. Schwefelsäure kleine Mengen von Selendioxyd nachweisen lassen würden. Dies war in der Tat der Fall. Es ist hierbei ratsam, nicht zuviel Natriumhydrosulfit anzuwenden, damit durch größere Mengen ausgeschiedenen weißen Schwefels die gelbe Farbe nicht verdeckt werde. Es genügt hier oft noch weniger als 0,1 g auf 1 ccm. Die Intensität der Gelbfärbung ist der vorhandenen Selendioxydmenge entsprechend abgestuft. — Zur Empfindlichkeitsprüfung dieser Reaktion und als spätere Normalvergleichslösungen wurden auch hier Auflösungen von SeO_2 in konz. Schwefelsäure mit 0.1, 0.02, 0.01, 0.005, 0.002 % SeO_2 angewendet. 0.002 % SeO_2 wird man nur bei gutem Tageslicht beim Vergleich mit einer Probe reiner Schwefelsäure, die einen Zusatz von Hydrosulfit erhalten hat, mit einiger Sicherheit nachweisen können. — Ein Eindampfen der konz. Schwefelsäure bei etwa zu geringen Selendioxydkonzentrationen führt nicht zu dem gewünschten Ziel der Anreicherung mit Selendioxyd, da dieses beim Verdampfen der Schwefelsäure, deren Siedepunkt oberhalb des Sublimationspunktes des Selendioxyds (ca 315 °) liegt, ebenfalls mit entweicht.

Die von Ferd. Schulz[1]) angegebene Methode zum Nachweis kleiner Mengen von Selendioxyd (auch von Selen) in konz. Schwefelsäure durch Schütteln mit raffiniertem Petroleum ist von mir nachgeprüft worden. Meines Erachtens nach sind die prozentualen Mengen des Selendioxyds jedoch nach dieser Methode nicht mit solcher Sicherheit und Genauigkeit

[1]) Chem. Ztg. **35.** 1129. (1911); C. Bl. **1911.** II. 1715.

abzuschätzen wie bei der Verwendung des Natriumhydrosulfits, da man in der sich undurchsichtig rotbraun bis schwarzbraun färbenden Schwefelsäure Farbenabstufungen schwer erkennen kann. Noch viel weniger läßt sich nach dem Verdünnen mit Wasser, wo angeblich ein brauner Niederschlag ausfallen soll, die Menge des gelösten Selendioxyds feststellen. Eine qualitative Verwendbarkeit soll jedoch dieser in ihrem Wesen übrigens völlig unaufgeklärten Methode nicht abgesprochen werden.

II. Kolorimetrische Methode zum quantitativen Nachweis geringster Mengen seleniger Säure in saurer Lösung mit Hilfe von Jodkalium und Stärkelösung.

Die quantitative Schätzung des Selendioxyds in der salpetersauren Lösung sowohl, wie in der konzentrierten Schwefelsäure gelingt nach der Hydrosulfitmethode nicht mit einer solchen Genauigkeit, wie sie für die Atomgewichtsbestimmung erforderlich ist. Die reichliche Schwefelausscheidung einerseits und andrerseits der Umstand, daß sich das rote kolloïdale Selen in stark saurer Lösung und auch bei Gegenwart größerer Mengen von Neutralsalzen, wie sie durch Sodaabstumpfung entstehen, leicht zusammenballt, machen die Reaktion recht undeutlich und zu einer genauen kolorimetrischen Messung wenig geeignet. Auch ist die Empfindlichkeit dieser Methode für den vorliegenden Zweck, wo bis auf 0.00001 g genau gewogen wird, nicht groß genug. — Alle diese Mängel treten in der folgenden zweiten Methode nicht auf. Sie beruht auf der Reduktionswirkung von Jodkalium in saurer Lösung auf selenige Säure, im Prinzip also auf der Reduktionswirkung des Jodwasserstoffs:

$$SeO_2 + 4\ HJ = Se + 2\ J_2 + 2\ H_2O.$$

Da hierbei viermal soviel Jod als Selen frei wird und das in überschüssigem Jodkalium gelöste Jod auch in sehr geringen Mengen die Lösung noch deutlich gelb bis orangegelb färbt, wobei das wiederum kolloïdal ausgeschiedene Selen den Farbton nach rot hin ändern kann, so ist es ohne weiteres klar, daß diese Methode zur kolorimetrischen Bestimmung noch sehr geringer Mengen seleniger Säure recht gut geeignet ist. In der Tat kann man bei Lösungen mit 0.0005 % SeO_2 noch eine sehr schöne Gelbfärbung beobachten. Aber auch das ist noch nicht die äußerste Grenze; denn durch Zusatz von Stärkelösung kann man die Empfindlichkeit noch mindestens um das Zehnfache steigern, also deutlich 0.0000005 g SeO_2 in 1 ccm nachweisen. Als normale Vergleichslösungen wurden hier Auflösungen mit 0.01, 0.005, 0.002 und 0.001 % SeO_2 in Wasser verwendet. Noch verdünntere Lösungen kamen praktisch nicht in Betracht. Die Lösungen müssen vor Gebrauch schwach angesäuert werden. Wenn die zu untersuchende salpetersaure Lösung zu stark sauer ist, muß sie mit Wasser verdünnt werden. Bei der hohen Empfindlichkeit der Reaktion,

namentlich bei Verwendung der Stärkelösung, ist dies keineswegs von Nachteil. Man kann aber auch ohne Schaden die Hauptmenge der Säure mit Soda neutralisieren. Starke Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, können bekanntlich gelegentlich oxydierend wirken und setzen ebenfalls Jod in Freiheit; sie dürfen für diese Reaktion nicht stärker als ca. 5 % sein. Wenn auch bei etwas stärker konzentrierten Säuren die Jodausscheidung nicht sofort auftritt, so hat man sich doch vor ihrer Verwendung hierzu zu hüten, da sie noch während der kolorimetrischen Beobachtung leicht eine Nachfärbung bewirken. Am sichersten ist es, wenn die Vergleichslösung und die zu untersuchende Lösung gleich stark sauer sind. Man verwendet auch für beide Lösungen stets die gleiche Menge Jodkaliumlösung, die man recht konzentriert wählt (etwa 1:1), und gegebenenfalls auch die gleiche Menge von Stärkelösung, die durch Auflösen von 5 g löslicher Stärke in 1 Liter Wasser erhalten wird. Diese Lösungen läßt man aus Büretten zutropfen, und zwar haben $^1/_2$ ccm Jodlösung und 1 ccm Stärkelösung sich für eine Messung als ausreichend erwiesen. — Die Vorlage mit dem überschüssigen Hydrazinhydrat muß natürlich schwach angesäuert werden, ehe man an die Ausführung der Reaktion herantritt.

Auch in konz. Schwefelsäure ist die kolorimetrische Bestimmung des darin gelösten Selendioxyds nach dieser Methode möglich. Zwar zersetzt starke Schwefelsäure — die konzentrierte augenblicklich — das Jodkalium nach der Gleichung:

$$2\,KJ + 2\,H_2SO_4 = J_2 + H_2SO_3 + K_2SO_4 + H_2O,$$

doch geschieht dies bei hinreichend verdünnter Schwefelsäure nicht. Bei 10 % Schwefelsäure ist eine Jodausscheidung nicht zu bemerken. Immerhin tut man gut, auch hier in höchstens 5 %iger schwefelsaurer Lösung zu arbeiten, zu welchem Zwecke man die konz. Schwefelsäure auf das zwanzigfache Volumen verdünnt. Ist ein so starkes Verdünnen wegen gar zu geringer Mengen darin gelösten Selendioxyds nicht ratsam, so wird man auch hier in einer weniger verdünnten, vielleicht 20 % Säure, die Hauptmenge derselben durch Soda abstumpfen. Zur ungefähren Neutralisation von 1 ccm konz. Schwefelsäure sind ca 5 g kristallisierter Soda erforderlich. Infolge dieser notwendigen Verdünnung ist die Grenze der Empfindlichkeit naturgemäß viel näher gerückt als bei wässrigen Lösungen. Selbst bei nur fünffacher Verdünnung und nachheriger Sodaabstumpfung der konz. Schwefelsäure wird man nur Auflösungen von etwa 0.00025 % SeO_2 in der konz. Säure nachzuweisen imstande sein, d. h. etwa 0.0000025 g SeO_2 in 1 ccm H_2SO_4, bei zwanzigfacher Verdünnung dagegen erst 0.001 % oder 0.00001 g SeO_2 in 1 ccm H_2SO_4. Für den ins Auge gefaßten Zweck wird aber auch diese Empfindlichkeit noch vollkommen ausreichen, da ja auch die direkte Wägung keine größere Genauigkeit erzielt.

Starke selenige Säure, deren Konzentration nach dieser Methode natürlich nicht bestimmt werden kann, braucht selbstverständlich nicht

erst mit einer anderen Säure angesäuert zu werden, um diese Reaktion zu geben.

Da Selensäure leicht in selenige Säure überzugehen geneigt ist, so ist es klar, daß die Jodkalium-Reaktion erst recht für diese Säure gilt:

$$H_2SO_4 + 6\ HJ = Se + 3\ J_2 + 4\ H_2O.$$

Für die Selensäure muß die Reaktion sogar noch empfindlicher sein, da hier sechsmal soviel Jod als Selen frei wird. Starke Selensäure wird wiederum ohne Zusatz einer anderen Säure durch Jodkalium zu Selen reduziert.

Seltsamerweise gelingt die Reduktion von Selensäure mittels Natriumhydrosulfit nicht, so daß hierdurch ein Weg gegeben wird, ein Gemisch von geringen Mengen seleniger Säure und Selensäure quantitativ zu analysieren und auch sehr geringe Mengen von seleniger Säure in der Selensäure nachzuweisen und zu bestimmen.

Über die Bildung von Selensäure bei der Salpetersäure-Oxydation und ihre Entfernung.

Wie schon lange bekannt ist, schreitet die Oxydation bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Selen zum geringen Teile weiter bis zur Bildung von Selensäure. Über Selensäure und deren Verhalten beim Erhitzen liegen mancherlei zum Teil sich widersprechende Beobachtungen vor. Einmal wird sie als weiße kristallinische Masse beschrieben, die bei 58° zu einem farblosen Öl schmilzt, das bis auf 5° unterkühlt werden kann; dann wieder als eine dicke hygroskopische Flüssigkeit, die bis 285° beständig ist, und bei höherer Temperatur in SeO_2, O und H_2O zerfällt[1]). Das Hydrat $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ soll bei — 38° eine feste weiße Masse darstellen, die bei 25° schmilzt und ihren Siedepunkt bei 205° erreicht.

Bei den von mir zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung vorgenommenen Oxydationen des Selens mit Salpetersäure blieb nach dem Sublimieren des Selendioxyds eine dünne gelbliche Kruste am Boden, die selbst bei hohen Temperaturen (ca. 400°) nicht verschwand. Um einen Einblick in das Verhalten der Selensäure beim Erhitzen zu gewinnen, wurde ein wenig reine Kahlbaumsche kristallisierte Selensäure, die eine feuchte Kristallmasse darstellte, in Wasser gelöst und in eines der Sublimiergefäße gebracht, das im Luftbad erhitzt wurde. Zuerst ging das Wasser weg, das langsam abgesaugt und in einer mit Wasser beschickten Vorlage gesammelt wurde. Bei höherer Temperatur (250—300°) bildeten sich gelbgrüne Dämpfe, die sich im oberen Teil zu einem weißen Pulver verdichteten. Dies geschah, während am Boden noch Flüssigkeit im Kochen war. Zuletzt erstarrte alles, und bei noch stärkerem Erhitzen (400—500°) sublimierte der größte Teil der am Boden sitzenden Masse nach den

1) Mitscherlich u. Nitzsch, Pogg. Ann. 9, 630. (1827.)

höheren kalten Teilen. Ein kleiner, gelblich aussehender Rest wollte selbst beim Erhitzen mit freier Flamme nicht vom Boden weichen. In der wässrigen Vorlage ließ sich nur selenige Säure nachweisen. Baryumhydroxyd gab in salpetersaurer Lösung keine Fällung von Selenat. Auch das sublimierte weiße Pulver erwies sich als reines Selendioxyd. Der gelbliche Rückstand, der als dünne Kruste am Glase festsaß, war in Wasser unlöslich. Auch in konz. Salz- oder Salpetersäure oder in Königswasser löste er sich nur zum kleinen Teil auf, ohne sich jedoch zu zersetzen. Denn nach dem Eindampfen und Erhitzen sublimierte kein Dioxyd. Es ist nicht unmöglich, daß sich hier das bisher noch nicht aufgefundene Selentrioxyd gebildet hat. Daß es sich um ein Oxyd handelt, folgt aus der Unlöslichkeit in konz. Säuren und vor allem daraus, daß sich dieser Rückstand in konz. Hydrazinhydrat mit roter Farbe löst und daß aus dieser Lösung auf Zusatz einer Säure rotes Selen ausfällt[1]).

Nun ist bekannt[2]), daß alle Halogenwasserstoffsäuren imstande sind, Selensäure zu seleniger Säure zu reduzieren:

$$H_2SeO_4 + 2\,HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O.$$

Bei der Jodwasserstoffsäure geht diese Reduktionswirkung, wie wir gesehen haben, noch weiter bis zur Bildung elementaren Selens, während Bromwasserstoff nicht stärker als Chlorwasserstoff wirkt.

Eine zweite Probe von Selensäure wurde daher mit etwas konz Salzsäure eingedampft und der Rückstand erhitzt. Es sublimierte alles als Dioxyd; die Baryumselenat-Reaktion fiel negativ aus.

Diese Versuche lehren, daß man, um selensäurefreies Dioxyd zu erhalten, gleich bei der Oxydation oder wenigstens vor dem Sublimieren etwas Salzsäure zusetzen muß. Auch sonst erwies sich der Zusatz von wenig Salzsäure vorteilhaft. Bei der Oxydation mit reiner Salpetersäure erhält man meist ein etwas gelbliches, mitunter sogar ins Rötliche gehendes Selendioxyd. Beim Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bleibt stets ein rein weißer Rückstand, der sich auch beim Umsublimieren nicht im geringsten entfärbt. — Der einzige Nachteil könnte die Bildung geringer Mengen von Chlorselen oder von Oxychloriden des Selens sein, die entweichen und in der wässrigen Vorlage sich hydrolytisch zersetzen würden.

Löslichkeit des Selens in Hydrazinhydrat und Alkalien.

Bei der Reduktion des Selendioxyds mit Hydrazinhydrat wurde einigemale die Beobachtung gemacht, daß sich nach vollständiger Reduktion der selenigen Säure die Lösung, die dann einen nicht unbeträchtlichen Überschuß von Hydrazin enthielt, tiefdunkelrot färbte und dickflüssig wurde.

---

[1]) Näheres darüber siehe nächsten Abschnitt.

[2]) Vgl. auch A. Ditte, Ann. Chim. Phys. [5]. **10.** 82; C. Bl. **1876.** 609.

Beim Eindampfen zur Trockne verschwand die rote Farbe völlig, und es blieb nur rein schwarzes Selen zurück. Bei einem größeren Überschuß von Hydrazinhydrat war das ganze, zuerst gebildete schwarze Selen schließlich verschwunden und eine dicke dunkelrote Flüssigkeit, die beim Eindampfen sehr zum Spritzen neigt, übrig geblieben. Es hatten sich hier offenbar — analog den Ammoniumpolysulfiden — Hydrazoniumpolyselenide gebildet:

$$6\,H_2N\cdot NH_3OH + 3\,Se = 2\,(H_2N\cdot NH_3)_2\,Se + (H_2N\cdot NH_3)_2\,SeO_3 + 3\,H_2O.$$

An das Hydrazoniumselenid $(H_2N\cdot NH_3)_2\,Se$ lagert sich überschüssiges Selen an und bildet die rotbraunen Polyselenide: $(H_2N\cdot NH_3)_2\,Se_x$. Es ist auch möglich, daß sich bei dieser Reaktion saure Salze bilden: $(H_2N\cdot NH_3)\,HSe$ und $(H_2N\cdot NH_3)\,HSeO_3$.

Übergießt man etwas Selendioxyd mit konz. Hydrazinhydrat, so erhält man sofort, schon in der Kälte, eine rotbraune Lösung. Das durch Reduktion entstandene Selen ist augenblicklich zu Polyseleniden gelöst worden. Pulverförmiges schwarzes Selen wird schon in der Kälte, besser beim Erwärmen, gelöst. Auch das kristallinisch metallische Selen, das in kleinen Stücken vorlag, wurde in der Wärme zu Polyselenid gelöst. Bei längerem Stehen, oft schon nach einer halben Stunde, oder beim Verdünnen mit Wasser trübt sich die anfangs ganz klare rote Lösung und man erhält eine sehr gut haltbare Lösung von kolloïdalem rotem Selen. Beim Zusatz einer Säure scheidet sich das Selen in roten Flocken aus, die zu Boden sinken. Bei höherer Konzentration des Hydrazins scheint die Reaktion unter Bildung der Polyselenide bis zu einem gewissen Gleichgewichte zu verlaufen, das durch viel Wasser, also durch Verdünnung unter Abscheidung von Selen in kolloïdaler Form wieder von links nach rechts verschoben wird. Die ganze Erscheinung findet sich auch beim Schwefel wieder, ohne daß allerdings die entsprechenden Hydrazoniumpolysulfide bisher isoliert werden konnten.

Auch in nicht zu verdünntem Alkali löst sich das Selen in jeder Modifikation beim Erwärmen mit tiefroter Farbe auf, jedenfalls wiederum unter Bildung von Polyseleniden, denn die normalen Alkaliselenide, die man durch Einleiten von Selenwasserstoff in Alkali erhält, sind farblos bis schwach gelb. An das sich zunächst bildende Alkaliselenid

$$6\,NaOH + 3\,Se = 2\,Na_2Se + Na_2SeO_3 + 3\,H_2O$$

lagert sich überschüssiges Selen zum Polyselenid Na_2Se_x an. Diese Alkalipolyselenidlösungen lassen sich mit Wasser verdünnen, ohne daß eine Trübung eintritt. Beim Ansäuern aber fällt sofort das Selen in der roten Modifikation flockig aus, wobei der Geruch von Selenwasserstoff auftritt. — Ammoniak, selbst konzentriertes, löst Selen auch beim Erwärmen nicht auf. Hier fehlt die Analogie zum Ammoniumpolysulfid. Das normale Ammoniumselenit (aus Selenwasserstoff und Ammoniak) ist bekannt.

Über die Möglichkeit der Bildung von Selenwasserstoff.

Bei der Reduktion mit Hydrazinhydrat war es nicht ausgeschlossen, daß die sehr heftige Reduktionswirkung dieses Stoffes die Bildung von Selenwasserstoff veranlassen könnte. Zur Prüfung dieser Frage wurde folgender Versuch gemacht: Auf einen Rundkolben war ein Kugelkühler aufgesetzt, dessen oberes Ende durch Schlauch mit zwei „Schwefelsäureschlangen" verbunden war, die eine Lösung von Bleiacetat enthielten. Neben dem Kühler ragte in den Kolben ein rechtwinklig gebogenes Trichterrohr hinein, durch den man zu der kochenden Lösung der selenigen Säure langsam ca. 10 % Hydrazinhydrat tropfen ließ, und ein drittes Rohr, das mit einer Waschflasche mit Wasser und einer mit Kaliumpermanganatlösung in Verbindung stand. Durch diese wurde vom Ende der Schlangen aus während der Reduktion ein schwacher Luftstrom gesaugt, der die über der kochenden Lösung befindliche Dampfschicht durch den Kühler nach oben führte. Der Wasserdampf mußte sich im Kühler verdichten, während Selenwasserstoff weiter bis zu den Bleiacetatschlangen fortgeführt worden wäre. Es zeigte sich jedoch nicht die geringste Dunkelfärbung der Bleiacetatlösung, wie sie bei Bildung von noch so wenig Bleiselenid eingetreten wäre. Dagegen fiel ein geringer, rein weißer Niederschlag von Bleiselenit aus. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Dioxyd hier infolge des energischen Kochens und der stürmischen Stickstoffentwickelung bei der Reaktion auf mechanischem Wege mitgerissen worden ist.

Nach Bodenstein[1]) verläuft die Reaktion zwischen Selen und Wasserstoff selbst bei großer Oberfläche des Selens sehr langsam. Bei 324° werden nach 24 Stunden 5 % Selenwasserstoff, nach 48 Stunden 17 % gebildet. Zur Erreichung des Gleichgewichtes sind nach Bodenstein und Pelabon viele Tage nötig. Da man für 10° Temperaturerniedrigung die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte herabsetzen kann, so würde man für sie bei 100° einen außerordentlich geringen Wert erhalten, so daß der eben angeführte Versuch auch theoretisch gestützt ist, und Verluste durch Bildung von Selenwasserstoff nicht zu befürchten sind.

Beschreibung einer Atomgewichtsbestimmung.

Das bereits beschriebene Hartglasgefäß wurde vor dem Gebrauch mit konz. Salpetersäure und mit Wasser ausgekocht und mit Wasserdampf ausgeblasen. Nach dem völligen Trocknen, das durch Erhitzen im Luftbad bis auf 200° und abwechselndes Evakuieren und Füllen mit trockener Luft bewirkt wurde, wurde es mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen und nach dem Erkalten und längerem Verweilen in der Wage gewogen. Dann kam etwa 0,5 g pulverförmiges schwarzes Selen in das Gefäß, worauf in derselben Weise getrocknet und gewogen wurde. Die

[1]) Z. f. phys. Ch. 29, 429. (1899).

Temperatur wurde dabei unterhalb des Schmelzpunktes des Selens (217°) gehalten; ein Anilinbad ist als Thermostat sehr geeignet. Zuletzt wurde über den Schmelzpunkt erhitzt. — Nun setzte man etwa 2 ccm reine konz. Salpetersäure zu und erwärmte ein wenig. Da das Selen geschmolzen war, ging die Oxydation sehr ruhig und gleichmäßig vor sich. Sofort nach dem Einfüllen der Salpetersäure wurde das Gefäß an die schon beschriebene Apparatur angeschlossen: rechtwinkliges Glasrohr, Dreiwegehahn, Vorlage mit Wasser, und schwach angesaugt. Nachdem die Lösung der entstandenen selenigen Säure bis auf wenige Tropfen abgedampft war, wurden nach vorherigem Abkühlen 1—2 Tropfen reiner konz. Salzsäure zugesetzt und nun zur Trockne eingedampft. Bisher hing das Gefäß in einem Luftbad, das durch ein Becherglas dargestellt wurde, um den Verlauf der Oxydation und des Abdampfens gut beobachten zu können. Zum Umsublimieren der am Boden sitzenden Kruste wurde ein niedriges Nickelluftbad mit Asbestscheibe verwendet, in welches nur der untere Teil des Apparates hineinragte. Vorher war die Vorlage mit Wasser gegen eine Schwefelsäurevorlage ausgewechselt worden. Die Temperatur wurde ganz allmählich gesteigert, und währenddem das Gefäß abwechselnd evakuiert und mit trockener Luft gefüllt, um ein intensives Trocknen des am Boden als Kruste liegenden Selendioxyds zu bewerkstelligen. Wenn das Sublimieren begann (bei ca. 300°), wurde das Evakuieren eingestellt. Die Temperatur wurde bis etwa 400° gesteigert. Wenn die Sublimation beendet war, ließ man den Apparat erkalten und setzte von etwa 200° ab das unterbrochene Evakuieren wieder fort. Dann wurde zurückgewogen. Nun kann noch einmal in der beschriebenen Weise das Trocknen, sowie auch das Umsublimieren wiederholt und zur Konstanz gewogen werden, die sich indes aus schon angegebenen Gründen kaum erzielen läßt. Sodann wurde in den beiden Vorlagen die Menge des verflüchtigten Selendioxyds nach einer der angegebenen Methoden geschätzt und zu dem erhaltenen Gewicht hinzu gezählt. In den Vorlagen befanden sich etwa 7—8 ccm. Infolge des Ausspülens mit Wasser, bezw. mit konz. Schwefelsäure wurden zuletzt ca. 15—17 ccm erhalten. Die Schätzung wurde mangels eines Kolorimeters in Reagenzgläsern mit je 1 ccm mehreremale ausgeführt. Daß diese verhältnismäßig rohe Schätzung doch ziemlich genaue Resultate geben kann, erwies sich dadurch, daß nach einem abermaligen Trocknen und Umsublimieren des Selendioxyds mit neuer Schwefelsäurevorlage die geschätzte Menge (0.00035 g) mit der Gewichtsabnahme (0.00034 g) gut übereinstimmte.

Die Reduktion des Selendioxyds wurde in demselben Gefäß ausgeführt. Als geeignetstes Reduktionsmittel wurde hierbei Hydrazinhydrat gewählt. Das Einleiten gasförmiger schwefliger Säure ist aus verschiedenen Gründen zu verwerfen. Zunächst ist zu befürchten, daß sich am Einleitungsrohr etwas Selen festsetzt und von da schwer zu entfernen ist. Dann müßte

der Apparat, falls nicht eine ganz andere Konstruktion gewählt würde, hierbei offen bleiben und Verluste durch Wegkochen von Selendioxyd wären unvermeidlich. Drittens ist die Umsetzung von schwefliger und seleniger Säure ohne Zusatz einer anderen Säure (Salzsäure) nur dann vollständig, wenn sie im Verhältnis 2 : 1 aufeinander wirken[1]). Bei jeder Überschreitung dieses Verhältnisses nach der einen oder anderen Seite ist die Reduktion unvollständig. Endlich ist auf die Schwierigkeit hinzuweisen, die hierbei entstandene Schwefelsäure durch Abdampfen quantitativ zu entfernen, und auch darauf, daß sich Selen in hinreichend konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe auflöst. — Die Anwendung wässriger schwefliger Säure aber ist deshalb ausgeschlossen, weil hierbei viel zu viel Flüssigkeit angewendet werden müßte. — Hydroxylaminchlorhydrat ist ein verhältnismäßig zu schwaches Reduktionsmittel. Außerdem kann auch die freiwerdende Salzsäure infolge einer möglichen Bildung von Chloriden oder Oxychloriden des Selens Fehler verursachen. Aus demselben Grunde ist auch die Verwendung des Hydrazinchlorids hierzu bedenklich. Bei Hydrazinsulfat ist die Schwefelsäure wiederum störend. — Das Hydrazinhydrat stellt bei geeigneter Anwendung unstreitig das ideale Reduktionsmittel dar. Da es schon bei 128 ° siedet, ist auch ein Überschuß leicht zu entfernen. Seine Eigenschaft, Selen zu Hydrazoniumpolyseleniden zu lösen, ist praktisch vielleicht etwas unangenehm, da die dicke Lösung beim Eindampfen leicht spritzt. Nach dem Eindampfen zur Trockene bleibt jedenfalls reines Selen zurück. Man löst das im Gefäß befindliche Selendioxyd mit wenig warmem Wasser auf und fügt tropfenweise bei einer Temperatur von 70—80 ° etwa 20—30 % iges Hydrazinhydrat zu. Es fällt augenblicklich jedesmal rotes Selen aus, das bald schwarz wird und sich meistens zu größeren Klümpchen oder einem porösen Kuchen zusammenballt. Wenn auf erneuten Zusatz einiger Tropfen Hydrazinhydrat keine Rotfärbung mehr eintritt, so ist die Reduktion beendet. Wenn die rote Farbe dagegen überhaupt nicht mehr verschwindet, auch beim Kochen, so ist dies das deutliche Zeichen eines größeren Hydrazinüberschusses. Das Abdampfen der Flüssigkeit geschah in derselben Weise wie nach der Oxydation. In der wässrigen Vorlage wird nunmehr Selendioxyd kaum nachzuweisen sein. Man kann zur Vorsicht auch jedesmal nach dem Versetzen mit einigen Tropfen Hydrazinhydrat das Gefäß an die Apparatur anschließen, doch wird sich dies, wenn man die Reaktion nicht zu heftig werden läßt, wohl erübrigen lassen. Zum endgültigen Trocknen des Selens, das zuletzt geschmolzen wurde, ersetzte man die wässrige Vorlage durch ein Chlorkalziumrohr, worauf das Gefäß abwechselnd evakuiert und mit trockener Luft gefüllt wurde. Nach dem Erkalten wurde zurückgewogen.

[1]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, Bd. X. 607.

Nach dieser Methode, die verlassen wurde, ehe es noch möglich war, aller technischen Schwierigkeiten Herr zu werden, sind folgende, noch recht wenig übereinstimmende Werte für das Atomgewicht des Selens gefunden worden. Bei der Oxydation 79.18, 79.23, 79.20, bei der Reduktion 79.11 und 79.24. Die schlechte Übereinstimmung rührt zum Teil auch daher, daß hierbei aus praktischen Gründen nur sehr wenig Substanz verwendet werden konnte (0,2—0,5 g) und der Analysenfehler infolgedessen ziemlich beträchtlich werden mußte. Bei 0.27555 g Se und 0.38682 g SeO_2 entspricht 0.00001 g in der Atomgewichtszahl der Zahl 0.007. Da die Genauigkeit beim Wägen — wie auch Richards[1]) zugibt, bis etwa 0.00003 geht, so würde ein einziger derartig angenommener Wägefehler, der sich nicht kompensiert, im Atomgewicht einen mutmaßlichen Fehler von 0.02 geben.

Versuche zur Oxydation auf trockenem Wege.

(Sauerstoff, Ozon, Stickstofftetroxyd.)

Nach meinen Dampfdruckmessungen an seleniger Säure und Selendioxyd sind die Tensionen dieser beiden Stoffe nicht allzu verschieden, besonders bei höheren Temperaturen. Nun ist aber zur vollständigen Entwässerung der selenigen Säure eine nicht unbeträchtliche Temperatur erforderlich, wenn man auf die Dehydratisierung nicht außergewöhnlich viel Zeit verwenden will. Benutzt man aber die Temperatur, bei der die Tension der selenigen Säure ungefähr 1 Atm. erreicht, so geht die Entwässerung allerdings in genügend kurzer Zeit vor sich; aber nun erreicht auch der Dampfdruck des Selendioxyds derartige Werte, daß merkliche Verluste stattfinden. Versucht man die selenige Säure durch Umsublimieren zu entwässern, so wird zweifellos ein großer Teil des Wassers fortgehen; da aber das Selendioxyd bei tiefer Temperatur stark hygroskopisch ist, so wird es wiederum Wasser anziehen. Ich halte es demnach für ausgeschlossen, selbst durch mehrfaches Sublimieren ein absolut wasserfreies Produkt zu gewinnen.

Der Haupteinwand also, der die oben erörterte Methode treffen kann, ist die Ungewißheit, ob wirklich reines, wasserfreies oder besser selenigsäurefreies Selendioxyd hiernach erzielt werden kann, ganz abgesehen von der Schwierigkeit, die die peinlichst quantitative Bestimmung des sich fortwährend verflüchtigenden Selendioxyds in sich schließt.

Darum war es mein Wunsch, mich von der bis jetzt einzig bekannten, praktisch brauchbaren Methode der Oxydation mittels Salpetersäure unabhängig zu machen und womöglich eine Methode zur trockenen Oxydation des Selens aufzufinden.

Wenn man versucht, ein Element auf trockenem Wege zu oxydieren, wird man zunächst an den elementaren Sauerstoff denken. Selen brennt

[1]) Z. f. anorg. Ch. 47. 56. (1905).

jedoch nicht wie der Schwefel an der Luft, ja nicht einmal in einer Sauerstoffatmosphäre. Im Sauerstoffstrome verbrennt es bei ziemlich hoher Temperatur unter Bildung von Dioxyd, wobei jedoch unverbrannte Selendämpfe mitgerissen werden, die das Selendioxyd teils rötlich, teils schwärzlich färben. Ich kann hiernach die Beobachtungen, die M. F. Sacc[1]) bei dem Versuch, Selen direkt mit Sauerstoff zu oxydieren, gemacht hat, nur bestätigen. Pulverförmiges Selen mittels Sauerstoff zu oxydieren, also bei einer Temperatur unterhalb seines Schmelzpunktes, ist überhaupt nicht möglich. Wenn sich aber das geschmolzene Selen im Sauerstoffstrom zu oxydieren beginnt, wobei manchmal eine bläuliche Flamme auftritt, so ist die Temperatur, vielleicht auch infolge der Verbrennungswärme schon so hoch gestiegen, daß auch das Selen anfängt zu verdampfen. Auch durch mehrmaliges Umsublimieren des schwärzlichen Dioxyds ist ein reines Produkt kaum zu gewinnen.

Bedeutend erfolgreicher waren die Oxydationsversuche mit Ozon. Schon bei schwach ozonhaltigem Sauerstoff, wie ihn eine einfache Ozonröhre lieferte (zirka 1%ig), war in der Hitze eine energischere Oxydation zu beobachten. Der Versuch wurde mit einem ozonreicheren Sauerstoffgemisch wiederholt. Eine Batterie von 5 Ozonröhren, an die ein Induktor mit 70 Volt und 8 Ampère angeschlossen war, lieferte etwa 10 %iges Ozon. Der einer Bombe entnommene Sauerstoff wurde mit konz. Schwefelsäure getrocknet und nach der Ozonisierung auf den Boden eines Reagensrohres geleitet, in dem sich etwas pulverförmiges trockenes Selen befand. Die Verbindung mit der Ozonbatterie wurde durch Glasrohr und gut schließende Korke hergestellt, da Kautschukschlauch durch Ozon sehr bald zerstört wird. Schon bei gewöhnlicher Temperatur (zirka 25 °) war eine deutliche Einwirkung des Ozons auf das Selen erkennbar. Die Oberfläche wurde allmählich grauweiß. Dann wurde die Temperatur langsam gesteigert, wobei schließlich alles Selen oxydiert wurde und nach höheren kälteren Teilen sublimierte. Durch zwei- bis dreimaliges Umsublimieren wurde das anfangs etwas schmutzige und rötliche Dioxyd schließlich rein weiß. —

Obwohl diese letztere, immerhin ziemlich kostspielige Methode einer trockenen Oxydation des Selens zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung durchaus nicht aussichtslos erschien, namentlich bei Anwendung geeigneter Apparaturen, so wurde sie doch nicht näher ausgearbeitet und praktisch angewendet, weil sich alsbald ein noch viel energischeres und dabei in seiner Anwendung geradezu ideales Oxydationsmittel im Stickstofftetroxydgas fand.

Die leichte Oxydierbarkeit des Stickoxyds NO zu Stickstoffdioxyd NO_2 durch elementaren Sauerstoff und die Leichtigkeit des Zerfalls von NO_2

[1]) Ann. Chim. Phys. (3). **21**. 121. (1847).

in $NO + {}^1/_2\, O_2$ bei höherer Temperatar ließ vermuten, daß dieses sehr bewegliche Sauerstoffatom vom Selen leicht aufgenommen werden könnte. Diese Vermutung fand ihre glänzende Bestätigung. Pulverförmiges Selen wurde schon bei gewöhnlicher Temperatur von Stickstofftetroxyddämpfen rasch angegriffen und in Selendioxyd verwandelt. Erhöhung der Temperatur wirkt beschleunigend auf den Oxydationsprozeß. Sie darf jedoch nicht über den Schmelzpunkt des Selens gesteigert werden, weil die dann sehr geringe Angriffsfläche die Oxydation außerordentlich verlangsamt. Ist das Selen einmal geschmolzen, so muß die Temperatur über den Sublimationspunkt des Selendioxyds, also bis ca. 350°, gesteigert werden. — Der Versuch jedoch, das Selen in Dampfform — es siedet bei 690° — mit Hilfe des Stickstofftetroxydgases zu oxydieren, mußte mißlingen, da sich dieses Gas schon bei 130° merklich in $NO + {}^1/_2\, O_2$ zu zersetzen beginnt und der Dissoziationsgrad mit der Temperatur rasch wächst. Bei 520° zersetzt sich auch das Stickoxyd noch weiter zu elementarem Stickstoff und Sauerstoff. — Schon M. F. Sacc[1]) hat mit Stickoxyden („oxyde nitreux") das Selen zu oxydieren versucht, jedoch ohne Erfolg. Wahrscheinlich hat er gleich bei höheren Temperaturen und mit geschmolzenem Selen gearbeitet, denn er schreibt, daß „Selen in diesem Gase ebenso wie in Kohlensäure sublimiert werden konnte", angeblich, „weil dieses Metalloïd weniger Affinität zum Sauerstoff hat als der Stickstoff." —

Das Stickstofftetroxyd war anfangs nach den Angaben von H. Biltz[2]) durch Einwirkung von roher konz. Salpetersäure auf glasige arsenige Säure dargestellt worden. Die hierbei entstehenden Gase NO_2, N_2O_3, NO wurden in einer Waschflasche, die in einer Kältemischung stand, kondensiert, und in die grünliche Flüssigkeit wurde in der Kälte solange Sauerstoff eingeleitet, bis sie hellbraun wurde und damit die beendete Oxydation der niederen Oxyde zu $N_2\, O_4$ anzeigte. Die einzelnen Teile der Apparatur müssen aneinandergeschmolzen oder durch Glasschlfffe miteinander verbunden sein. Gummischlauchverbindungen müssen peinlichst vermieden werden, da das Stickstofftetroxyd sonst durch organische Beimengungen (Nitrosylverbindungen) verunreinigt wird. Es wird getrocknet durch Schütteln mit Phosphorpentoxyd, über dem man es auch am besten aufbewahrt.

Das gasförmige Stickstofftetroxyd ist bei Zimmertemperatur hellbraun und färbt sich beim Erwärmen zunächst entsprechend einer fortschreitenden Dissoziation $N_2\, O_4 \rightleftharpoons 2\, NO_2$ dunkler. Bei stärkerem Erhitzen tritt wieder Entfärbung auf gemäß der Spaltung $NO_2 \rightleftharpoons NO + {}^1/_2\, O_2$. Bei sehr hohen Temperaturen zerfällt dann das NO in Stickstoff und Sauerstoff.

Da das Stickstofftetroxyd, bezw. das Stickstoffdioxyd bei der Oxydation des Selens nur bis zum Stickoxyd NO reduziert wird, dieses aber durch

[1]) Ann. Chim. Phys. (3). **21**. 121. (1847).

[2]) Übungsbeispiele aus der unorg. Exp.-Chemie. S. 51.

Zuführung von Sauerstoff immer wieder in Stickstoffdioxyd verwandelt werden kann, so ist man imstande, mit sehr wenig Stickstofftetroxyd und großen Mengen Sauerstoff beliebig viel Selen zu oxydieren. Das Stickstoffdioxyd dient dann nur — wie beim Bleikammerprozeß der Schwefelsäurefabrikation — als Sauerstoffüberträger. Wenn man für eine genügend rasche Diffusion durch Durcheinanderrühren des Gasgemisches sorgen würde, so wäre nur erforderlich, das Gefäß, in dem sich das Selen befindet, einmal mit Stickstofftetroxyd zu füllen und dann Sauerstoff einzuleiten. Da dies aber praktisch schwer durchführbar ist, so richtet man die Apparatur besser derart ein, daß ein sehr langsamer Sauerstoffstrom über das flüssige Stickstofftetroxyd, das schon bei Zimmertemperatur genügend hohen Dampfdruck zeigt, hinwegstreicht und so stets ein wenig Dampf mit sich führt. Man kann so mit wenigen ccm flüssigen Stickstofftetroxyds viele Gramm Selen oxydieren.

Diese Methode der Oxydation hat gegenüber der nassen mit Salpetersäure mehrere sehr wichtige Vorzüge. Erstens erhält man auf diese Weise endlich wirklich wasserfreies Selendioxd, da sich Stickstofftetroxyd und Sauerstoff mit Phosphorpentoxyd sehr gut trocknen lassen und bei der Reaktion kein Wasser entsteht. Zweitens erzielt man schon bei einmaligem Umsublimieren in der Stickstofftetroxydatmosphäre stets ein absolut reines, blendend weißes, aus kleinen Kristallen bestehendes hervorragend schönes Produkt. Drittens ist hierbei schon infolge der Abwesenheit von Wasser die Bildung von Selensäure, wie sie bei der Salpetersäureoxydation stets zum kleinen Teile gebildet wird, ausgeschlossen. Ebensowenig kann, wie René Metzner[1]) nachgewiesen hat, das bis jetzt überhaupt noch nicht isolierte Selentrioxyd entstehen, da es eine endothermische Verbindung ist. ($Se O_2 + O = Se O_3 - 14.7$ cal). Endlich sind bei dieser Oxydationsmethode keine Verluste an Selendioxyd zu befürchten, wie sie beim Oxydieren mit Salpetersäure schon während des Eindampfens der Lösung zur Trockne eintreten, ganz besonders aber bei dem Bemühen, das Selendioxyd wasserfrei zu bekommen. Man hat also hierin eine quantitative, völlig einwandfreie und sehr saubere Methode der Oxydation des Selens zu Selendioxyd, die auch zur präparativen Darstellung größerer Mengen reinen wasserfreien Selendioxyds sehr geeignet ist[2]).

II. Methode.

Oxydation mittels Stickstofftetroxyds.

Bei dieser sehr einfachen und bequemen Methode ist an Materialien nur reines Selen, von dem die bei der ersten Methode beschriebenen sechs

[1]) C. r. de l'Acad. des sciences **123**, 1061. (1896); C. Bl. **1897**. I. 220.

[2]) Eine Abhandlung hierüber erscheint demnächst in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft.

Präparate noch vorhanden waren, ferner reines flüssiges Stickstofftetroxyd und Sauerstoff notwendig.

Reinigung des Stickstofftetroxyds. Es stand mir eine größere Menge fabrikmäßig gewonnenen Stickstofftetroxyds aus den Höchster Farbwerken zur Verfügung. Da es beim Umfüllen wahrscheinlich mit Gummischlauch in Berührung gekommen war, enthielt es organische Beimengungen (Nitro- und Nitrosylverbindungen), die schon dadurch nachgewiesen werden konnten, daß sich beim Eingießen einiger Tropfen des flüssigen Stickstofftetroxyds in Wasser fettige Bestandteile abschieden. Es wurde von diesen Verunreinigungen dadurch mit Erfolg befreit, daß man es über schwach glühende Kupferoxydspäne destillierte und in zwei Waschflaschen, die in einer Kältemischung standen, wieder auffing. Die einzelnen Teile: Destillierkolben (mit Glasstöpsel), Verbrennungsrohr und Waschflaschen waren zu einem Stücke zusammengeschmolzen. In das Destillat, das eine schmutzig grüne Farbe zeigte, wurde unter Kühlung Sauerstoff eingeleitet, bis die Färbung in Rotbraun umschlug. Die Auflösung eines Tropfens Stickstofftetroxyd in Wasser wurde nun auf Chlor geprüft, da ja Chlor auf Selen unter Bildung von Selentetrachlorid einwirkt. Da sich in der Tat die Chlorreaktion in merklicher Stärke positiv zeigte, so wurde das Stickstofftetroxyd mit mehreren Gramm festen Silbernitrats geschüttelt und darüber abdestilliert. Das Chlor war auf diese Weise, wie mehrere Kontrollreaktionen der wässrigen Lösung zeigten, vollständig entfernt worden. Zuletzt wurde die Flüssigkeit mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und darüber in einer großen Stöpselflasche zu ständigem Gebrauche unter Kühlung im Eisschrank oder kaltem Wasser aufbewahrt.

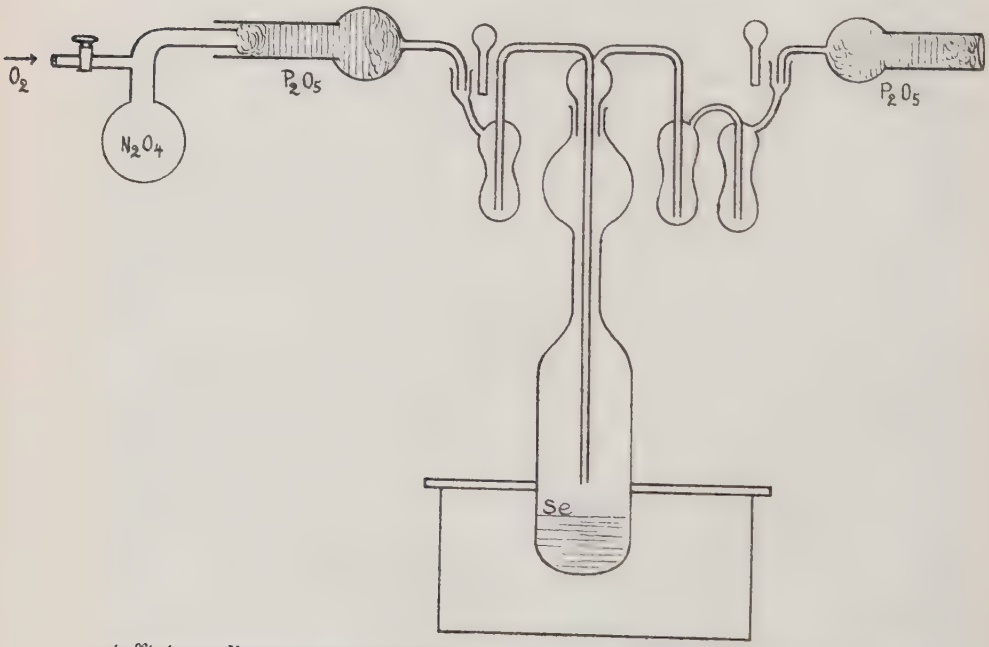
Prüfung des Sauerstoffs auf Reinheit. Es war notwendig, daß auch der Sauerstoff, der einer Bombe entnommen wurde, rein war, insbesondere wasserstofffrei, eine Forderung, die beim Elektrolytsauerstoff bekanntlich nur schwer zu erfüllen ist. Der von uns benutzte Sauerstoff enthielt nach der Gasanalyse ca. 3—4 % Stickstoff, aber keine gasanalytisch nachweisbaren Mengen Wasserstoff. Die geringen, möglicherweise doch vorhandenen Spuren von Wasserstoff dürften aber eine Wasserbildung nicht verursachen und keine Fehlerquelle sein, denn da unser Sauerstoff erst durch konz. Schwefelsäure uud dann durch Phosphorpentoxyd absolut trocken gemacht worden ist, so dürfte, wie die Bakerschen Versuche[1]) beweisen, selbst bei den angewendeten Temperaturen bis ca. 400° eine Wasserbildung nicht zu erwarten sein. Außerdem ist nach den Bodensteinschen Versuchen[2]) die Geschwindigkeit der Wasserbildung selbst unter normalen Verhältnissen selbst bei 500° noch sehr gering[3]), so daß die

1) Journ. Chem. Soc. **1894**. 603.
2) Z. phys. Ch. **29**. 665 (1899).
3) Vgl. z. B. Jul. Meyer, Chem. Reaktionsgeschwindigkeit, S. 36.

Entstehung eines Versuchsfehlers durch Wasserbildung wohl ausgeschlossen ist, selbst wenn der verwendete Sauerstoff minimale Mengen von Wasserstoff enthalten haben sollte.

Die Apparatur.

Die Konstruktion des zur quantitativen Oxydation des Selens zu Selendioxyd bestimmten Apparates ist ohne Beschreibung aus der Figur ersichtlich. Der Sauerstoff, der einem Gasometer entnommen wurde und durch eine Schwefelsäure-Waschflasche perlte, wurde durch den seitlichen Ansatz über der Stickstofftetroxydkugel in den Apparat geleitet, wobei er stets etwas Stickstofftetroxyd mit sich führt, das, wenn die Zimmertemperatur nicht ausreichte, durch ein Sparflämmchen mäßig erwärmt wurde. Der linksseitige sackförmige Ansatz dient dazu, bei etwaigem Abkühlen der Stick-



stofftetroxydkugel und Abstellen des Sauerstoffstromes etwa zurückgesaugtes Selendioxyd aufzufangen. Ebenso haben die beiden Ansätze rechts den Zweck, bei etwa zu raschem Gasstrom aufgewirbeltes und mitgerissenes Selendioxyd festzuhalten. Bei sehr vorsichtigem Arbeiten und gut regulierter Gaszufuhr werden diese drei Ansätze kaum wirklich in Anspruch genommen werden. Allenfalls dürfte dann im ersten Auffangansatz rechts ein schwacher Hauch von SeO_2 zu sehen sein. Die beiden Phosphorpentoxydrohre dienen dazu, um einerseits den Sauerstoff samt den Stickstofftetroxyddämpfen noch einmal energisch zu trocknen, andrerseits um ein Eindringen von Luftfeuchtigkeit in den Apparat zu verhindern.

Beim ersten nach dieser Figur angefertigten Apparat war das Hauptgefäß aus Hartglas, das Röhrensystem aus gewöhnlichem Glase. Da sich sein Gewicht aber unter dem Einfluß des Stickstoffdioxyds und infolge des späteren Waschens fortwährend änderte, mußte er für den vorliegenden Zweck als unbrauchbar angesehen werden. Nach zweistündigem Erhitzen des leeren Apparates mit Stickstofftetroxyddampf hatte er 0.00050 g zugenommen, nach dem Auswaschen um 0.00076 g abgenommen. Bei den Versuchen, wo Selen oxydiert wurde, zeigte er nach dem Auswaschen mitunter noch viel größere Gewichtsabnahmen, manchmal wieder war er nahezu konstant geblieben. Daß die Gewichtszunahmen und -abnahmen jedesmal verschieden groß und deshalb ganz unkontrollierbar waren, bewiesen die unter gleichen Bedingungen angestellten Atomgewichtsbestimmungen, die Zahlen zwischen 79.046 und 79.733 gaben. Bei 6 Bestimmungen konnten nicht zwei einigermaßen übereinstimmende Werte erzielt werden. Daß die Methode an sich einwandfrei sein müsse und kein Selendioxyd verloren ging, zeigte ein Versuch, bei dem das Selendioxyd mit Hilfe des weiter unten beschriebenen Reduktionsapparates wieder zu Selen reduziert worden ist, wobei das Gewicht der ursprünglich angewendeten Selenmenge genau zurückerhalten wurde.

0.45879 g Se gaben 0.64405 SeO_2 (unter der Annahme, daß der Apparat gewichtskonstant geblieben ist); nach der Reduktion wurden 0.45879 g Se zurückerhalten. (Danach würde das Atomgewicht = 79.250 sein).

Zu den endgültigen Bestimmungen wurde ein Apparat aus durchsichtigem englischem Quarz verwendet. Ich versprach mir von einem Quarzapparate deswegen bessere Erfolge, weil Quarz einerseits in Wasser vollständig unlöslich ist, andrerseits auch durch Säuren und Säuredämpfe nicht angegriffen wird. Die Teile, die für das Wägen nicht in Betracht kamen, d. h. also die Phosphorpentoxydröhren und die Stickstofftetroxydkugel, waren aus gewöhnlichem Glase. Zum Schließen des Apparates während des Wägens waren noch zwei eingeschliffene Stöpsel aus Quarz vorhanden. — Freilich erforderte das Arbeiten mit einem derartig leicht zerbrechlichen Material, das noch dazu in so komplizierter Form vorlag, ein ungewöhnliches Maß von Vorsicht und Übung; doch bot der Apparat andrerseits den Vorteil, daß Bruchstellen leicht repariert werden konnten und jede verdächtige unsaubere Stelle selbst an Schliffen sich mit der Stichflamme ohne Mühe und Gefahr beseitigen ließ. Der Quarzapparat hatte eine Länge von 17 cm und wog rund 37 g.

Prüfung des Apparates auf Gewichtskonstanz. Um mich zu überzeugen, daß der Apparat gegenüber der Einwirkung von Stickstofftetroxyddämpfen und dem Waschen gewichtskonstant blieb, wurde er nach gutem Reinigen, Trocknen und Wägen 1—2 Stunden mit Stickstofftetroxyddämpfen erhitzt, gewogen, dann ausgewaschen (mit Wasser, das aus Quarzgefäßen

destilliert war) und wieder gewogen, und diese Operation fünfmal zu verschiedener Zeit wiederholt. Es zeigte sich, daß der Apparat nach dem Erhitzen jedesmal durchschnittlich 0.00011 g zugenommen hatte, während sein Gewicht nach dem Auswaschen jedesmal um ca. 0.00006 g abnahm. Die Gewichtsabnahme kam für die Berechnungen nicht in Betracht, dagegen mußten von dem Gewicht des Selendioxyds stets 0.00011 g abgezogen werden, da auch ein nach längerem Gebrauch des Apparates in dieser Weise angestellter Versuch dieselben Differenzen gab. Die Konstanz der Gewichtszunahme ist wohl kaum anders zu erklären, als daß sich ein dünnes Häutchen von Stickstofftetroxyd gebildet haben muß.

Beschreibung einer Oxydation.

Der gut ausgewaschene Quarzapparat (zuletzt wurde ganz reines, aus Quarzgefäßen destilliertes Wasser hierzu verwendet) wurde zunächst mit freier Flamme getrocknet und dann, nachdem beiderseits die Phosphorpentoxydrohre angesetzt waren, ein trockener Luftstrom, der durch zwei Schwefelsäurewaschflaschen ging, langsam hindurchgesaugt. Zwischen Wasserstrahlpumpe und Apparat war ebenfalls eine Schwefelsäureflasche eingeschaltet. Der Apparat hing mit der unteren Hälfte im Nickelluftbad, das durch eine passend durchlöcherte Asbestscheibe abgeschlossen war und mit voller Flamme auf ca. 400° erhitzt wurde. Das Trocknen dauerte etwa eine Stunde. Nach dem Erkalten wurde der Apparat zugestöpselt, in die Wage gehängt und nach einer Stunde gewogen. Darauf wurde nochmals ungefähr eine Stunde in der vorbeschriebenen Weise erhitzt und gewogen. Falls noch nicht Konstanz erreicht war (die zulässige Differenz ist höchstens 0.03 mg), wurde das Trocknen wiederholt. Nachdem Gewichtskonstanz (gewöhnlich schon bei der 2. Wägung) erreicht war, wurde mit Hilfe eines trockenen Trichterrohres reines, pulverförmiges Selen, das vorher längere Zeit bei 150° getrocknet worden war, auf den Boden des Apparates gebracht, der Apparat in ein Anilinluftbad gehängt und 1—2 Stunden ebenso wie der leere Apparat durch sehr langsames Hindurchsaugen trockener Luft von den letzten etwa noch im Selen enthaltenen Spuren Wassers befreit. Nach dem Erkalten wurde er in die Wage gehängt und nach einer Stunde gewogen. Das Trocknen und Wägen wurde bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Bei sorgfältig vorgetrocknetem Selen wurde die Konstanz sofort bei der 2. Wägung erreicht. Sodann wurde der Apparat in das Nickelluftbad gehängt, das längere Zeit bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Selens gehalten, also höchstens bis 215° erhitzt wurde. Die beiden Pentoxydröhren und die Kugel mit dem trockenen Stickstofftetroxyd wurden angesetzt (s. Figur) und ein sehr sorgfältig regulierter Sauerstoffstrom (ca. 100 Bläschen in der Minute) durch den Apparat geleitet. Die Stickstofftetroxydkugel wird anfangs mit der Hand etwas erwärmt, um einen genügend hohen Dampfdruck zu

erzeugen, und dann sich selbst überlassen. Falls die Zimmertemperatur sehr tief steht, wird durch ein kleines Flämmchen für fortdauerndes Erwärmen gesorgt. Der Apparat füllt sich rasch mit den roten Dämpfen, die auf der andern Seite sehr langsam wieder entweichen. Allmählich verwandelt sich so die obere Schicht des Selens in ein grauweißes Pulver, während im unteren Teile der Masse glitzernde Kristalle auftauchen. Wenn alles Selen oberflächlich „anoxydiert" ist, was an dem kristallinischen Schimmer erkennbar ist, kann die Temperatur allmählich gesteigert werden. Hierbei verwandelt sich das ganze Selen in rein weißes Selendioxyd, das allmählich nach einem höheren Teile oberhalb der Asbestscheibe hinaufsublimiert. Während des Sublimierens ist ganz besonders darauf zu achten, daß der Sauerstoffstrom äußerst langsam geht. Ein gänzliches Abstellen ist nicht zu empfehlen, da in diesem Falle leicht eine Verstopfung der Kapillare durch SeO_2 eintritt. Nach beendeter Oxydation läßt man den Apparat erkalten und saugt dann, nach Entfernung der Stickstofftetroxydkugel, einen sehr langsamen Luftstrom durch den Apparat, um die Stickoxyde daraus zu verdrängen. Der Luftstrom geht in derselben Richtung wie vorher der Sauerstoffstrom. Dann wird der Apparat in die Wage gehängt und nach einer Stunde gewogen. Um etwa noch vorhandene Stickoxydreste zu entfernen, löst man das sublimierte Selendioxyd mittels der Lötrohrstichflamme von der Gefäßwandung ab, läßt es durch schwaches Klopfen herunterfallen, sublimiert noch einmal und leitet nach dem Erkalten wiederum trockene Luft durch den Apparat, der nun zum zweiten Male gewogen wird. Dieselbe Operation kann bei nicht ausreichender Gewichtskonstanz noch einmal wiederholt werden. Daß das Selendioxyd dann wirklich frei von Stickoxyden ist, wurde durch die Diphenylreaktion nachgewiesen, die noch sehr minimale, gravimetrisch gar nicht nachweisbare Spuren von N_2O_4 durch Blaufärbung anzeigt, hier aber versagte. Durch den Geruch konnte N_2O_4 nicht festgestellt werden.

Zu erwähnen ist noch, daß beim Trocknen des Selens die Luft, die in den Apparat gesaugt wird, durch eine frischgefüllte Phosphorpentoxydröhre gehen muß, die jedenfalls noch nicht mit Stickstofftetroxyd in Berührung gekommen ist. Das Stickstofftetroxyd, das in der Pentoxydröhre oft recht lange fest gehalten wird, würde sonst eine vorzeitige, teilweise Oxydation des Selens bewirken, die zu großen Fehlern Veranlassung geben kann. Auch beim endgültigen Vertreiben der Stickoxyde aus dem Dioxyd wird man diese Röhre verwenden, die man für diesen Zweck von vornherein reserviert.

Versuche zur Reduktion von Selendioxyd mit Hilfe trockener Gase.

Es wäre sehr vorteilhaft, wenn das durch trockene Oxydation erhaltene Selendioxyd auch wieder auf trockenem Wege in demselben Apparate zu Selen reduziert werden könnte. Die Versuche, die in dieser

Richtung angestellt worden sind, haben leider nicht zu dem gewünschten Ziele geführt.

1) Trockenes Wasserstoffgas reduzierte trockenes Selendioxyd, selbst beim Erhitzen bis zum Sublimieren, nicht. Mit dieser Beobachtung stehe ich im Widerspruch mit den Angaben von A. Klages[1]), wonach bei Einführung trockenen Wasserstoffs in ein Reagensrohr mit etwas „seleniger Säure" unter lebhafter Lichterscheinung die Abscheidung des Selens stattfindet.

2) Trockenes Schwefeldioxydgas wirkt ebenso wenig auf trockenes Selendioxyd (im Gegensatz zur wässrigen Lösung) ein, was auch schon von anderer Seite bemerkt worden ist[2]).

3) Auch Kohlenmonoxydgas zeigte keine Reduktionswirkung gegenüber Selendioxyd.

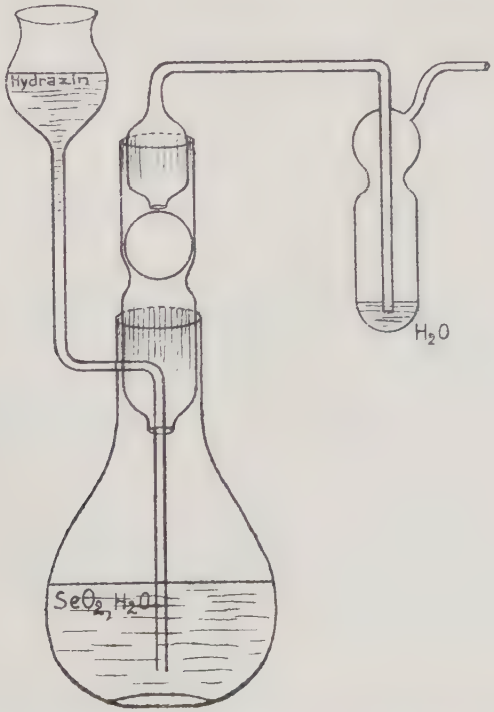
4) Ammoniakgas, das in wässrigen Lösungen von seleniger Säure Ammoniumsalze bildet, zeigt sich trockenem Selendioxyd gegenüber als starkes Reduktionsmittel. Bei gewöhnlicher Temperatur ist keine Einwirkung zu beobachten. Erst bei etwa 100° tritt im lebhaften Ammoniakgasstrom eine sehr heftige Reaktion unter eigener Wärmeentwickelung auf, wobei das Selen sogar schmilzt. Auch kleine Flämmchen zucken dabei auf. Nach Michaelis[3]) verläuft die Reaktion nach der Gleichung $3\,SeO_2 + 4\,NH_3 = 3\,Se + 4\,N + 6\,H_2O$. Führt man den Versuch recht vorsichtig in einem senkrecht stehenden Reagenrohr aus, auf dessen Boden etwas trockenes SeO_2 liegt und in das ein Kapillarrohr taucht, durch das ein sehr langsamer, regulierter Ammoniakgasstrom eindringt, so wird das Selendioxyd bei genügend hoher Temperatur (von ca. 100° an) sehr ruhig reduziert. Da aber bei dieser Reaktion Wasser entsteht und dieses das übrige Selendioxyd feucht macht, so hört die Reaktion bald wieder auf, bevor das ganze Selendioxyd reduziert ist. Erst wenn man die Temperatur so hoch steigert, daß die gebildete selenige Säure wieder zerfällt und das Wasser verdampft (s. Tension der selenigen Säure $H_2SeO_3 \rightleftharpoons H_2O + SeO_2$), geht die Reduktion weiter. Natürlich ist die Verwendung des Ammoniaks zur Reduktion darum auszuschließen, weil dabei so hoch erhitzt werden muß, daß eventuell Selendioxyd entweicht. Die Bildung des Wassers wäre kein so großer Nachteil, weil ja Selen leicht ohne Verluste getrocknet werden kann.

Reduktion des Selendioxyds mit Hydrazinhydrat.

Um das im Quarzapparat gebildete Selendioxyd zur Kontrolle wieder zu Selen zu reduzieren, wurde es unter Beobachtung allergrößter Sorg-

[1]) Chem. Ztg. **22**. 449. (1898); C. Bl. **1898**. II. 253.
[2]) Vgl. Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie Bd. X. S. 607.
[3]) Z. [2] **6**. 460.

falt und Sauberkeit in den eigens zur Reduktion konstruierten Apparat (s. Figur) durch das Trichterrohr mit heißem Wasser hineingespült. Um sich davon zu überzeugen, ob das Selendioxyd wirklich quantitativ aus dem Quarzapparat entfernt ist, spült man noch einmal mit wenigen ccm Wassers nach und macht mit 1 ccm die Jodkalistärkereaktion. Fällt diese wider Erwarten positiv aus, so schätzt man die Menge des in diesem einen ccm enthaltenen Selendioxyds und spült den Quarzapparat noch ein- bis zweimal mit wenig Wasser aus. Der Reduktionsapparat, der mit zwei Schliffen zum Auseinandernehmen und besseren Reinigen versehen ist, ist so konstruiert, daß Selendioxyd sich nicht verflüchtigen kann. Durch das



Trichterrohr, durch das man ca. 10 %iges Hydrazinhydrat sehr langsam zutropfen läßt (durch Drehung des unteren Schliffes zu regulieren), kann kein Dampf entweichen, sondern muß über das Kugelventil nach der mit Wasser beschickten Vorlage, die man durch kaltes Wasser öfter kühlt. Jedenfalls muß ein Entweichen von Wasserdampf vermieden werden. Läßt man den Apparat während des Versuches mitunter etwas abkühlen, so wird die Vorlageflüssigkeit von selbst zurückgesaugt und spült dabei gleichzeitig etwa hochgespritztes Selen oder Selendioxyd aus der Röhre mit dem Kugelventil mit fort. Die Vorlageflüssigkeit muß natürlich immer

wieder ersetzt werden. Das Kugelventil hat den Zweck, bei etwa zu heftig auftretender Reaktion, die ja mit Entwickelung reichlicher Mengen Stickstoff verbunden ist, das Hochspritzen von Selenteilchen zu verhindern. Man wendet verdünntes Hydrazinhydrat an, weil stärker konzentrierte Lösungen oft ein rasches Zusammenbacken des Selens zu einem sehr porösen Kuchen bewirken. Das Selen fällt im ersten Augenblick rot aus, wird aber sehr rasch schwarz. Tritt auf erneuten Zusatz von Hydrazinhydrat keine Rotfärbung mehr auf, so ist die Reduktion beendet. In einem größeren Überschuß von Hydrazinhydrat löst sich ein Teil des Selens mit roter Farbe zu Polyseniden (vgl. S. 34), die auch bei längerem Kochen beständig sind. Durch Zusatz von wenig Salzsäure tritt augenblickliche Zersetzung ein, und man erhält eine vollständig wasserklare Flüssigkeit mit rein schwarzem pulverförmigem Selen, das in einem zur Konstanz gewogenen Neubauertiegel mit Benutzung der Saugflasche hineingespült und mit heißem Wasser gewaschen wird. Das Filtrat wurde, wie zu erwarten war, vergeblich mit Hilfe der Jodkalistärkereaktion auf selenige Säure geprüft. Der Neubauertiegel wurde dann im Anilinbad bei ca. 170° mehrere Stunden erhitzt, nach dem Erkalten im Exsikkator in die Wage gestellt und nach einer Stunde gewogen. Das Trocknen wurde bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

Obwohl nach diesem Verfahren theoretisch vollkommene Sicherheit besteht, daß man so alles Selen wiedergewinnen kann, so wird doch infolge der mannigfaltigen Manipulationen selbst bei Beobachtung allergrößter Sorgfalt sich manchmal ein Versehen einschleichen, das gar nicht bemerkt wird und das Resultat zu niedrig ausfallen läßt. Aus diesem Grunde ist auch nur in wenigen Fällen (so auch bei dem schon erwähnten Versuche im Glasapparate, s. S. 45) das Selen vollständig quantitativ zurückerhalten worden. Doch genügen diese wenigen gelungenen Reduktionen vollständig zum Beweis dafür, daß die hier angewendete Oxydationsmethode einwandfrei ist, zumal da sie stets sehr gut übereinstimmende Resultate lieferte.

Die Wägung.

Zum Wägen wurde eine von Bunge bezogene Wage verwendet, die schon von A. Ladenburg[1]) und Jul. Meyer zu Wägungen bei Atomgewichtsbestimmungen benutzt worden war. Sie gestattete bei Benutzung einer Fernrohrablesung, Differenzen von 0.00001 g zu bestimmen. Die Grammgewichte waren aus Messing und stark platiniert. Die Dezi- und Zentigrammgewichte waren aus durchsichtigem Quarz. Die Gewichte von 0.01 bis 5 g wurden von mir nach einer von Th. W. Richards[2]) mitgeteilten,

[1]) Berl. Ber. **35**. 2278. (1902).
[2]) Z. phys. Ch. **33**. 603. (1900).

für unseren Gewichtssatz (1, 2, 2, 5) angepaßten Methode kalibriert. Der zu wägende Apparat war durch eine Tara von demselben Material bis zur 4. Dezimale genau austariert, der Quarzapparat durch ein Quarzreagensrohr und einen Quarztiegel, die mit den nötigen Mengen von Quarzstücken gefüllt waren. Auf beiden Seiten war auch dasselbe Gewicht an dünnem Platindraht, der zum Aufhängen diente, verwendet. Auch der Neubauertiegel war durch einen anderen mit Platinstückchen austariert. Auf diese Weise waren die erforderlichen Gewichtsstücke niemals groß, und Fehler wegen der Änderungen der metereologischen Verhältnisse wurden vermieden. Die Wägung wurde stets nach derselben Zeit (einer Stunde) vorgenommen, um den Fehler, der durch etwaige Bildung einer Wasserhaut an den Gefäßen entstehen könnte, auszumerzen. Vor und nach jeder Wägung wurde die Abweichung vom Nullpunkt bestimmt und die Wägung dahin korrigiert.

Zum Reduzieren der Gewichte in Luft auf Gewichte im Vakuum nach der Formel[1]) $M = m\left(1 + \frac{\lambda}{s} - \frac{\lambda}{\sigma}\right)$, wo m das scheinbare Gewicht in der Luft, λ die Dichtigkeit der Luft, s das spez. Gewicht des gewogenen Körpers und σ das spez. Gewicht der Gewichtsstücke ist, wird das spez. Gewicht des „grauen, kristallinischen oder metallischen" Selens nach Saunders[2]) mit 4.80, das des Selendioxyds nach Clausnitzer mit 3.95 angenommen. Das spez. Gewicht des Quarzes ist 2.65, das der Messinggewichte 8.40. — Wenn keine bedeutenden Änderungen von Druck und Temperatur stattgefunden hatten, konnte die Korrektion auf das Vakuum gesetzt werden gleich $\lambda \times$ (Vol. von 1 g Subst. — Vol. von 1 g Gew.), also gleich $m \cdot \lambda \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{\sigma}\right)$. Die Änderung des Luftdruckes ist ohne merklichen Einfluß auf die Volumenkorrektion. Denn bei den größten von mir beobachteten Barometerschwankungen von 15 mm ändert sich das Gewicht der Luft nur um rund 2 %, und eine Änderung der Korrektion um 2 % würde in unserem extremsten Falle, wo 5 g Selen verwendet wurden, erst 0.00001 betragen, für die übrigen Fälle aber ganz zu vernachlässigen sein.

Die Korrektion für 1 g Selen, mit Messinggewichten gewogen, beträgt + 0.000107, mit Quarzgewichten gewogen — 0.000202. Für Selendioxyd sind die entsprechenden Korrektionen + 0.000162 und — 0.000148.

Die Ergebnisse aus zehn Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

---

1) Vgl. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik S. 60.

2) Journ. Phys. Chem. 4. 423.

No.	Gew. des Se in Luft	Gew. des Se im Vakuum	Gew. des SeO_2 in Luft	Gew. des SeO_2 im Vakuum	At. Gew. für Luft	At. Gew. für d. Vak.	Gew. des red. Se in Luft
1	2.32292	2.32307	3.26204	3.26249	79.140	79.132	
2	2.00141	2.00162	2.81063	2.81084	79.137	79.152	
3	2.14159	2.14178	3.00740	3.00789	79.137	79.132	2.14153
4	3.29608	3.29634	4.62876	4.62932	79.144	79.135	3.29610
5	2.10428	2.10447	2.95504	2.95522	79.134	79.153	
6	4.82514	4.82540	6.77549	6.77635	79.168	79.148	
7	2.43466	2.43479	3.41893	3.41935	79.124	79.135	2.43463
8	5.91480	5.91515	8.30545	8.30670	79.172	79.146	
9	2.95204	2.95206	4.14520	4.14583	79.173	79.133	2.95206
10	3.27460	3.27489	4.59851	4.59907	79.150	79.140	

Das arithmetische Mittel der hier gefundenen auf das Vakuum bezogenen Atomgewichtszahlen ist

79.141,

ein Wert, der von den zuletzt gefundenen erheblich abweicht, aber durch eine neuere Untersuchung von P. Bruylants und A. Bytebier[1]) unterstützt wird. Diese beiden bestimmten das Atomgewicht des Selens durch Festlegung des Molekulargewichtes des Selenwasserstoffes nach der Regnaultschen Ballonmethode und fanden dabei den Wert 79.18.

[1]) Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences, **1912**, 856; C. Bl. **1913**, 123.

Lebenslauf.

Ich, Josef Jannek, wurde am 8. Juli 1886 zu Myslowitz O.-S. geboren. Von Ostern 1893 bis Ostern 1901 besuchte ich die Simultanschule zu Myslowitz, worauf ich in die Quarta des humanistischen Gymnasiums zu Myslowitz eintrat, wo ich Ostern 1908 das Reifezeugnis erwarb. Seit dieser Zeit studierte ich an der Universität Breslau Mathematik und Naturwissenschaften, ganz besonders aber Chemie. Im Juli 1911 bestand ich das anorganische, im Februar 1912 das organische Verbandsexamen und am 28. Juli 1913 das Rigorosum.

Ich nenne mit Dank die Namen der Herren Professoren und Dozenten, deren Vorlesungen und Übungen ich während meiner Studienzeit besucht habe:

†Abegg, Abicht, Baumgartner, Biltz, v. d. Borne, v. Braun, Buchner, Ehrlich, †Franz, Gerhardt, Herz, Hintze, Hönigswald, Kneser, Löffler, Lummer, Meyer, Pax, Pringsheim, Rosanes, Rosen, Sachs, Sackur, Sarrazin, Schnee, Sturm, Volz, Wätzmann.